

**SYNTHÈSE ET COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE
BISTHIOPHÈNEBIPYRIDINE**

par

Stéphane Gélinas

mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, juin 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-35733-3

Le 10/10/97, le jury suivant a accepté ce mémoire, dans sa version finale.

Président-rapporteur:

M. Luc Ruest
Département de chimie

Membre:

M. Hugues Ménard
Département de chimie

Membre:

M. Jean Lessard
Département de chimie

SOMMAIRE

L'hydrogénation électrocatalytique de composés possédant des liaisons doubles carbone-carbone ou carbone-oxygène demeure toujours un sujet d'actualité en électrochimie. Le développement d'électrodes modifiées par un polymère organique conducteur contenant un site catalytique s'avère une méthode de choix pour les utiliser en tant qu'électrocatalyseurs. Par ailleurs, l'oxydation électrochimique de monomères est très intéressante pour la formation de polymères. Afin d'exploiter la chimie organique et l'électrochimie, le présent travail a porté sur la synthèse de nouveaux monomères, leur électropolymérisation et leur comportement électrochimique.

Nous avons synthétisé des monomères comportant une unité bipyridine complexante à savoir : (i) la 5,5'-bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine ; (ii) la 5,5'-bis-(3-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine ; (iii) la 5,5'-bis-(3-méthoxythiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine ; (iv) la 5,5'-bis-(3-octylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine. Nous avons aussi étudié les propriétés complexantes de la 5,5'-bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine avec deux cations métalliques différents à savoir le cobalt (II) et le palladium (II). L'électropolymérisation de ces monomères a été effectuée en mode galvanostatique ($I=1 \text{ mA/cm}^2$) dans le nitrobenzène contenant 0,05 M de TBAPF₆. Par la suite, le comportement électrochimique des polymères électroformés a été étudié dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de TBAPF₆, par voltampérométrie cyclique. Enfin, des études préliminaires ont été réalisées en vue d'apporter des correctifs aux polymères envisagés.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Jean Lessard qui, par sa compétence et son talent, a dirigé mes recherches. Je le remercie aussi pour son aide, ses judicieux conseils, de m'avoir donné sa confiance et l'opportunité de poursuivre mes études graduées.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Marc Lemaire, responsable du Laboratoire de Catalyse et Synthèse Organique pour m'avoir accueilli, dans son laboratoire et pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'accomplissement de ce travail.

Que Madame Emmanuelle Schulz, Docteur à l'Université Claude Bernard (Lyon 1) trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait partager ses connaissances en synthèse organique et pour sa gentillesse.

Mes remerciements vont aussi à tous mes collègues de travail de l'équipe du Professeur Lessard et du Professeur Lemaire pour leurs critiques amicales, leurs encouragements et l'ambiance agréable qu'ils ont su maintenir; qu'ils acceptent ici mon ardente gratitude.

Finalement, je remercie le programme québécois d'Action Concertée de Soutien à la Coopération Scientifique Internationale, géré par le Fonds pour la formation de Chercheurs et Aide à la Recherche (FCAR), pour son support financier.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE D'ABBRÉVIATIONS.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES SCHÉMAS.....	x
INTRODUCTION.....	1
 CHAPITRE 1. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.....	 4
1.1 Conduction.....	4
1.2 Le polyacétylène.....	7
1.3 Mécanisme de polymérisation.....	9
1.4 Le thiophène.....	10
1.5 Les 3-alkylthiophènes.....	12
1.6 La bipyridine.....	14
1.7 Électrocatalyseurs.....	16
 CHAPITRE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	 20
 CHAPITRE 3. SYNTHÈSE DES MONOMÈRES.....	 59
3.1 Synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (16).....	59
3.2 Synthèse de la 5,5'-bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine (1a).....	61
3.3 Synthèse de la 5,5'-bis-(3-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (1b).....	67
3.4 Synthèse de la 5,5'-bis-(4-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (1b').....	73

3.5 Synthèse de la 5,5'-bis-(3-méthoxythiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (1c).....	76
3.6 Synthèse de la 5,5'-bis-(3-octylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (1d).....	84
3.7 Conclusion.....	87
 CHAPITRE 4 COMPLEXATION ET CARACTÉRISATION	
ÉLECTROCHIMIQUE DES MONOMÈRES.....	89
4.1 Complexation.....	89
4.1.1 Conclusion.....	95
4.2 Études électrochimiques.....	96
4.2.1 Conclusion.....	103
4.3 Électropolymérisation des monomères 1a-1d	104
 CHAPITRE 5. ÉTUDES PRÉLIMINAIRES.....	
5.1 Synthèse de bishétérocycles selon la procédure de Trofimov.....	109
5.2 Synthèse d'oligothiophènes selon la procédure de Kumada.....	116
5.3 Synthèse d'oligothiophènes selon la procédure de Suzuki.....	120
5.4 Conclusion.....	121
 CONCLUSION.....	
BIBLIOGRAPHIE.....	125

LISTE D'ABRÉVIATIONS

CCM	Chromatographie sur couche mince
DME	1,2-Diméthoxyéthane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ECS	Électrode de calomel saturée
HOMO	"Highest Occupied Molecular Orbital" : orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO	"Lowest Unoccupied Molecular Orbital" : orbitale moléculaire de plus basse énergie non occupée
POC	Polymère organique conducteur
Poly(3-MTh)	Poly (3-méthylthiophène)
Poly(3-OTh)	Poly (3-octylthiophène)
PT	Polythiophène
T	Température
TO	Oxyde d'étain
TBAPF ₆	Hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
TBAP	Perchlorate de tétrabutylammonium
THF	Tétrahydrofurane
T.P.	Transfert de proton
UV	Ultra-violet
3-MTh	3-méthylthiophène
3-MOTh	3-méthoxythiophène
3-OTh	3-octylthiophène

LISTE DES TABLEAUX

1.	Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs.....	8
2.	Influence de la conjugaison sur le potentiel de polymérisation.....	10
3.	Influence de la conjugaison sur le potentiel de polymérisation.....	18
4.	Conditions de synthèse de 1a selon la méthode de Kumada.....	64
5.	Conditions de synthèse de 1a selon la méthode de Suzuki.....	65
6.	Conditions de synthèse de 1b selon la méthode de Kumada.....	68
7.	Conditions de synthèse des acides boroniques 41 et 42	74
8.	Tentatives de synthèse du 2-bromo-3-méthoxythiophène 44	77
9.	Préparation des organoétains 51 et 52 selon Stille.....	80
10.	Réaction du mélange d'organoétains 51 et 52 avec la dibromobipyridine 16 (méthode de Stille).....	81
11.	Conditions de synthèse des complexes de cobalt (II) 63 et 65	91
12.	Conditions de synthèse des complexes de palladium (II) 64 et 66	91
13.	Absorption UV-VIS des complexes 63-66	92
14.	Absorptions UV-VIS de la bipyridine (67) et des monomères 1a-1d	93
15.	Potentiels de pic des monomères 68 , 69 , 43 , 56 et 67 déterminés par voltampérométrie cyclique.....	99
16.	Potentiels de pic d'oxydation et de réduction des polymères 70-72 déterminés par voltampérométrie cyclique.....	102
17.	Potentiels de pic d'oxydation des monomères 1a-1d , 68 , 69 , 43 et 56 déterminés par voltampérométrie cyclique.....	105
18.	Potentiels de pic d'oxydation des polymères 2a et 2b déterminés par voltampérométrie cyclique.....	107
19.	Synthèse de 77a et 77b selon la méthode de Trofimov.....	112
20.	Synthèse du trimère 102 selon la procédure de Kumada.....	118

LISTE DES FIGURES

1.	Modèle de conduction pour les métaux selon la théorie des bandes.....	5
2.	Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs.....	6
3.	Cellule de voltampérométrie cyclique.....	57
4.	Cycle catalytique du couplage de Kumada.....	63
5.	Cycle catalytique de la procédure de Suzuki.....	66
6.	Complexes du Co (II) et du Pd (II) avec la 2,2'-bipyridine (67) et avec le monomère 1a	90
7.	Voltampérogramme du thiophène (15 mM) sur Pt dans le CH ₃ CN/TBAPF ₆ (0,17 M) ; v=100 mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag ⁺ (0,01 M) : électrode auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C.....	97
8.	Voltampérogramme de la 2,2'-bipyridine (0,01 M) sur Pt dans le CH ₃ CN/TBAPF ₆ (0,1 M) ; v=100 mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag ⁺ (0,01 M) : électrode auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C.....	98
9.	Voltampérogramme a) du PT non-dopé sur Pt dans le CH ₃ CN/TBAPF ₆ (0,01 M) ; v=20 mV/s ; b) du PT en suroxydation à v=20 mV/s et c) fenêtre électrochimique du solvant en oxydation. T=25 °C ; Q=3,53 mC.....	101
10.	Voltampérogramme du monomère 1a (0,01 M) sur Pt dans le nitrobenzène/TBAPF ₆ (0,1 M) ; v=100 mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag ⁺ (0,01 M) : électrode auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C.....	104

11. Voltampérogramme du polymère **2b** sur Pt dans le
CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) ; $v=100$ mV/s ; électrode de
référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) : électrode
auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C ; Q=100 μ C.....106

LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 1.....	2
Schéma 2.....	7
Schéma 3.....	9
Schéma 4.....	13
Schéma 5.....	15
Schéma 6.....	17
Schéma 7.....	60
Schéma 8.....	61
Schéma 9.....	62
Schéma 10.....	65
Schéma 11.....	68
Schéma 12.....	70
Schéma 13.....	71
Schéma 14.....	71
Schéma 15.....	72
Schéma 16.....	74
Schéma 17.....	75
Schéma 18.....	76
Schéma 19.....	78
Schéma 20.....	79
Schéma 21.....	80
Schéma 22.....	82
Schéma 23.....	83
Schéma 24.....	84
Schéma 25.....	85
Schéma 26.....	86

Schéma 27.....	101
Schéma 28.....	109
Schéma 29.....	110
Schéma 30.....	111
Schéma 31.....	113
Schéma 32.....	113
Schéma 33.....	114
Schéma 34.....	116
Schéma 35.....	117
Schéma 36.....	119
Schéma 37.....	119
Schéma 38.....	120
Schéma 39.....	123

INTRODUCTION

Depuis la crise du pétrole de 1973, les scientifiques du monde entier se sont penchés sur la problématique des énergies renouvelables et leur stockage. La science des matériaux, en parallèle avec l'électrochimie, a apporté une nouvelle voie prometteuse, entre autre, pour l'hydrogénation de résidus pétroliers en augmentant le rapport H/C par hydrogénation électrocatalytique en utilisant des électrodes modifiées. Parmi ces électrodes modifiées, nous pouvons citer l'électrode au nickel de Raney (1) et l'électrode modifiée par un polymère organique conducteur (POC) contenant des sites catalytiques (2a, 2b).

Cette dernière classe d'électrodes composites présente certains avantages : (i) selon le potentiel d'oxydation choisi, la surface de l'électrode peut être directement recouverte d'un film de polymère conducteur ; (ii) elle permet l'utilisation d'une quantité infime de métaux de transition, qui sont des catalyseurs dispendieux, concentrés à la surface de l'électrode ; (iii) des métaux de transition peuvent s'incorporer dans le polymère conducteur s'il possède une fonction chélatante ; (iv) avec les méthodes de synthèse organique, nous pouvons conférer des propriétés particulières aux polymères ; (v) finalement, l'extraction des produits hydrogénés et la récupération du catalyseur sont plus faciles que lorsque des électrodes de nickel de Raney sont utilisées.

Une bonne électrode modifiée pour l'hydrogénation électrocatalytique est le résultat d'un ensemble de particularités : (i) l'unité de base doit être facilement polymérisable ; (ii) elle doit polymériser à l'intérieur des fenêtres électrochimiques imposées par les solvants et les électrolytes-support conventionnels ; (iii) le polymère doit se déposer sur l'électrode et être stable autant à l'air que dans le milieu de réaction ; (iv) il doit complexer fortement les métaux de transition ; (v) l'électrode doit être électroactive dans un milieu aqueux (l'eau est la source de protons en hydrogénation électrocatalytique) ; (vi) enfin, elle doit posséder une grande capacité électrocatalytique qui est reflétée par le nombre de cycles catalytiques ("turnover").

Par la possibilité d'économiser en catalyseur métallique, la facilité de fixation du matériau sur l'électrode et l'enrayement du problème de solubilité en connexion avec l'intérêt de l'électrosynthèse, les polymères organiques conducteurs sont un sujet de recherche des plus actif en ce moment.

Le cadre du présent travail consiste à concevoir et à synthétiser des matériaux électrocatalyseurs à partir de polymères organiques conducteurs qui comprennent une unité bipyridyle complexante et qui pourront être supportés par une surface d'électrode (schéma 1).

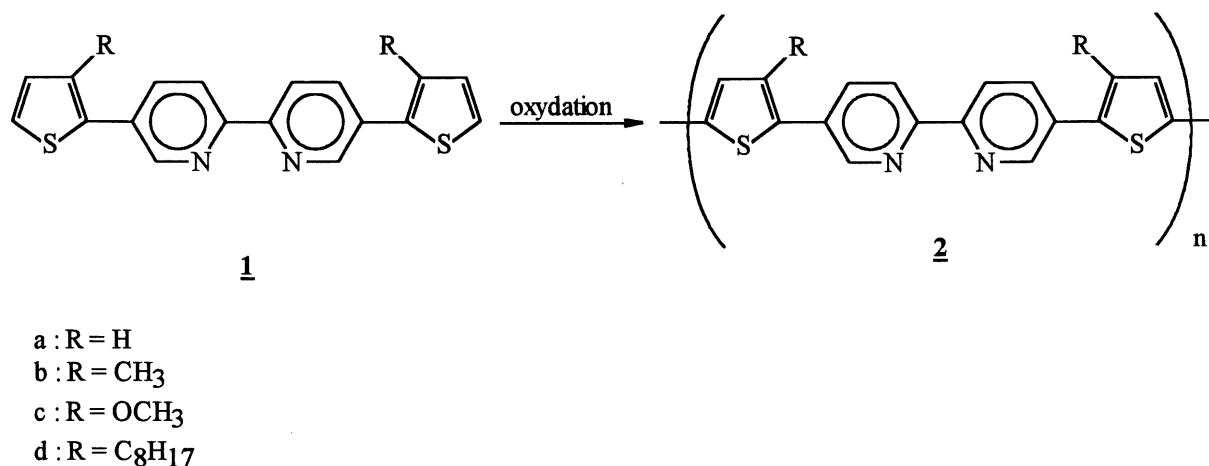


Schéma 1

Jusqu'à présent, les études sur l'électrosynthèse de polymères organiques conducteurs ont été faites sur un seul type de cycle contenant des électrons π délocalisés (thiophène, pyrrole, bithiophène) substitué ou pas. Toutefois, très peu de travaux ont porté sur la polymérisation de monomères tels 1 (schéma 1) comprenant deux systèmes cycliques d'électrons π de nature chimique différente reliés l'un à l'autre. Dans la première partie du présent mémoire, nous ferons un rappel de l'électropolymérisation de monomères conjugués par oxydation et du mécanisme associé. Nous verrons aussi quelques exemples d'hydrogénation électrocatalytique utilisant des électrodes modifiées, et la distinction entre la conduction des métaux et la

conduction des POC. Finalement, nous verrons pourquoi nous avons choisi les matériaux présentés au schéma 1.

CHAPITRE 1

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Conduction

Une propriété commune à tous les polymères, qui les distingue des métaux, est leur incapacité à transporter le courant. Néanmoins, la propriété isolante des polymères est un avantage pour plusieurs applications dans le domaine des plastiques. Les fils électriques, par exemple, sont protégés par des polymères isolants. Cependant, depuis les vingt dernières années, une nouvelle classe de polymères organiques a présenté une remarquable aptitude à conduire le courant. Beaucoup de ces polymères appelés "métaux synthétiques" sont en développement pour des applications pratiques telles que: les piles rechargeables, les capaciteurs et les biosenseurs (2a, 3). Un développement récent de cette classe de polymères est la modification des surfaces d'électrode pour les utiliser en tant qu'électrocatalyseurs.

Lorsqu'on parle d'électrocatalyseurs, on implique deux phénomènes qui sont la conduction et la catalyse. Les polymères organiques conducteurs ont une caractéristique commune : ils possèdent tous un système π conjugué le long de la chaîne polymérique. Par contre, la compréhension du mécanisme de transport du courant à travers les polymères représente un des grands obstacles de leur développement. Les propriétés électriques des matériaux, métalliques ou organiques, sont déterminées par leurs structures électroniques. Ainsi, la meilleure approche pour expliquer le phénomène de la conduction d'un matériau est la théorie des bandes (3, 5).

Nous savons qu'il existe trois types de matériaux: les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs (figure 1).

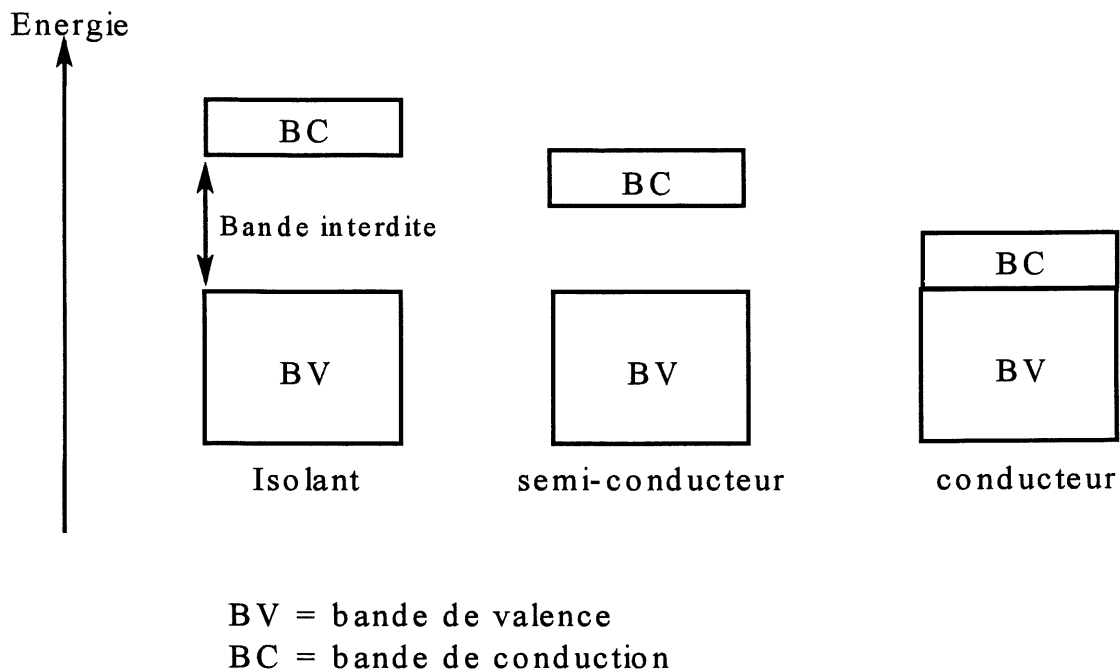


Figure 1. Modèle de conduction pour les métaux selon la théorie des bandes.

De cette théorie, nous retrouvons deux catégories de bandes. Chacune de ces bandes est un continuum d'énergie créé par les orbitales moléculaires du matériau. La bande de valence contient l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) et la bande de conduction contient l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO). L'énergie qui sépare l'HOMO de la LUMO est appelée la bande interdite (gap énergétique). De plus, les propriétés électriques des matériaux dépendent de la façon dont les bandes sont remplies.

Les polymères conducteurs sont particuliers dans le sens qu'ils conduisent le courant sans avoir de bandes partiellement remplies ou vides. Leur conductivité ne peut être expliquée simplement par la théorie des bandes. Pour expliquer les phénomènes électroniques dans les polymères organiques, des concepts de la physique incluant les polarons et bipolarons sont appliqués aux polymères conducteurs depuis le début des années 1980 (6).

Lorsqu'un électron est retiré (oxydation) du sommet de la bande de valence d'un polymère conjugué (non-dopé¹), par exemple le polyacétylène ou le polypyrrole, un site libre (un trou ou un radical-cation) est créé et ne se délocalise pas complètement, contrairement aux prédictions de la théorie classique des bandes. Seulement une délocalisation partielle survient sur quelques unités monomériques, causant un défaut structural. Le niveau d'énergie associé à ce radical-cation représente une orbitale liante déstabilisée et elle possède ainsi une énergie plus grande que l'énergie de la bande de valence. En d'autres mots, son énergie est située exactement à l'intérieur de la bande interdite (figure 2).

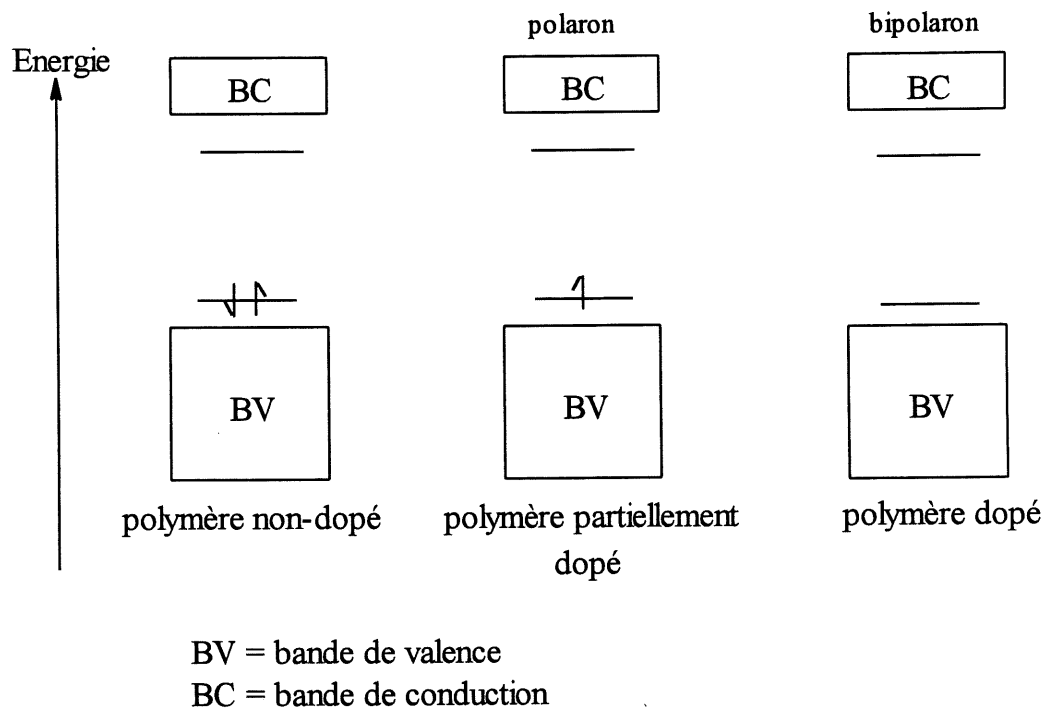


Figure 2. Modèle de conduction des polymères organiques conducteurs.

¹ L'oxydation d'un polymère conjugué est appelée dopage p et le polymère oxydé est dopé-p. La réduction donne un polymère dopé-n et constitue un dopage n.

Le radical-cation qui est partiellement délocalisé sur quelques segments polymériques est appelé un polaron. Il est stabilisé en polarisant le milieu environnant, d'où son nom est tiré. Si un autre électron est retiré du polymère oxydé contenant le polaron, deux choses peuvent survenir : cet électron peut provenir d'un segment de polymère autre que celui qui était oxydé ou provenir du même segment de polymère oxydé pour créer un dication qui porte le nom de bipolaron pour les physico-chimistes. Maintenant que la distinction entre la conduction des POC et des métaux est établie, voyons à présent d'où vient l'intérêt des POC.

1.2 Le polyacétylène

Avant la fin des années 70, peu de travaux ont été consacrés aux polymères organiques conducteurs. En 1977, le polyacétylène $(CH)_n$ **3** a été synthétisé par la méthode développée par le groupe de Shirakawa (7a) et traité avec des vapeurs d'iode. Le polyacétylène ainsi dopé-p chimiquement ou partiellement oxydé (**4**) possède une bonne conductivité pouvant atteindre 10^3 - 10^5 S*cm⁻¹ (schéma 2).

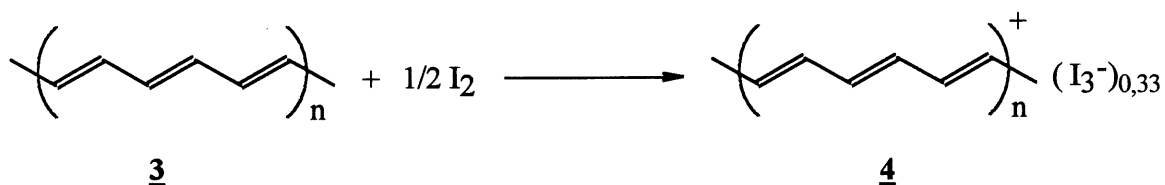
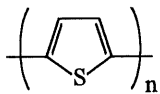
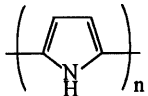
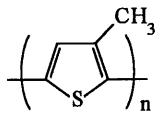
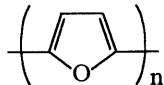


Schéma 2

Peu de temps après, le même laboratoire (7b) a pu mettre en évidence que la conductivité du polyacétylène pouvait se rapprocher de celle des métaux par dopage-n (réduction partielle). Ce n'est qu'à partir de 1979 que le dopage n et p du $(CH)_n$ (**3**) a pu être accompli électrochimiquement de façon réversible (7c). En revanche, le poly(acétylène) présentait des problèmes de stabilité limitant les applications potentielles de ce composé. Les hétérocycles ont alors attiré l'attention des chercheurs puisqu'ils présentent un système d'électrons π conjugués. Parmi les hétérocycles les plus étudiés en électropolymérisation, on retrouve le thiophène, le

pyrrole et le furane. Les polymères obtenus sont plus stables que le polyacétylène. Mais sur la base de leur conductivité, celles qui présentent un grand intérêt pour l'électrocatalyse sont le polythiophène, le polypyrrole et le poly(3-méthylthiophène) (tableau 1) (3).

Tableau 1. Conductivités de quelques polymères organiques conducteurs.¹

Polymère	Structure	Conductivité (S/cm)
Polyacétylène	$(CH)_n$	10000
Polythiophène		1000
Polypyrrole		500-7500
Poly(3-méthylthiophène)		1000-10000
Polyfurane		100

¹ Données tirées de la référence 3.

Selon différentes considérations, le polythiophène, les poly(3-alkylthiophènes) et le polypyrrole diffèrent du polyacétylène. Ils peuvent être synthétisés directement dans la forme dopée et sont stables à l'air ambiant. Leurs conductivités, cependant, sont plus basses que celle du polyacétylène. Mais qu'en est-il du mécanisme de polymérisation des hétérocycles ?

1.3 Mécanisme de polymérisation

L'électropolymérisation anodique des hétérocycles **5a**, **5b** et **5c** conduit à un radical-cation **6** très réactif qui se couple immédiatement en position 2 ou 5 avec un autre monomère pour former un radical-cation dimère **7**. Cet intermédiaire (**7**), ensuite, perd un électron et deux protons pour donner le produit de couplage **8**. Le dimère résultant (**8**) est plus facile à oxyder que le monomère de départ (**5a**, **b** ou **c**) et le radical-cation réagit à nouveau avec le monomère pour donner le trimère correspondant **9** et ainsi de suite pour aboutir au polymère **10** contenant n unités monomériques (schéma 3).

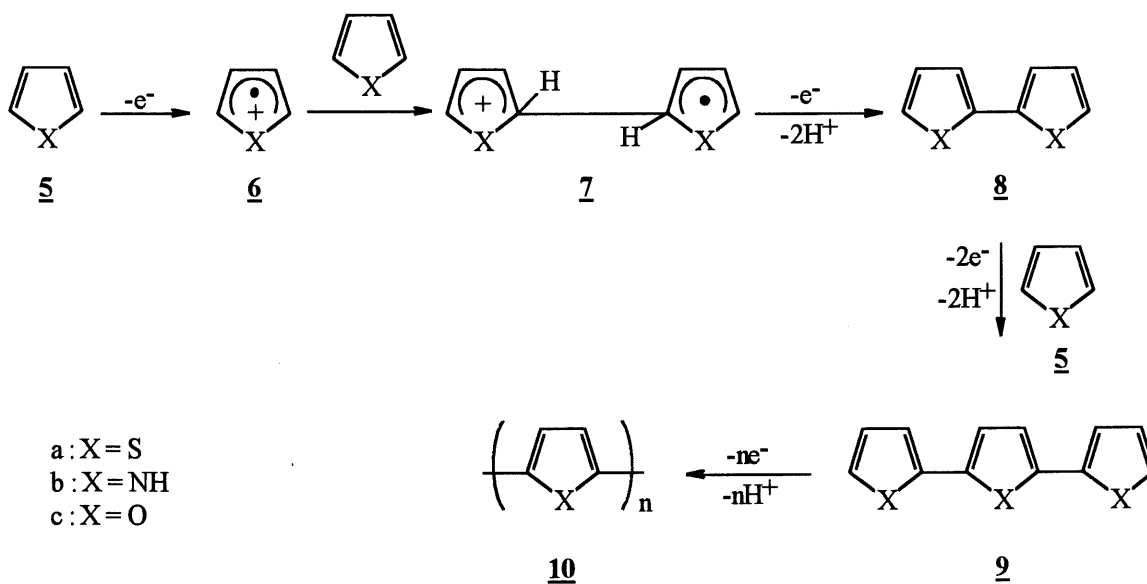



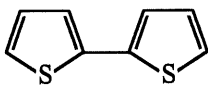
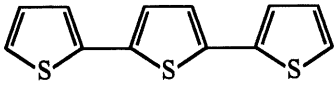
Schéma 3

Le couplage 2,5 donne une structure du polymère qui est une chaîne linéaire et permet la délocalisation des charges puisqu'il y a alternance de liaisons simples et doubles.

1.4 Le thiophène

Notre équipe au laboratoire a décidé de choisir le thiophène au lieu du pyrrole comme constituant des monomères à concevoir (voir schéma 1) puisque le thiophène est plus stable chimiquement que le pyrrole (8). Plusieurs travaux de recherche ont porté sur la polymérisation électrochimique du thiophène. Ces travaux ont pu mettre en évidence que certains paramètres expérimentaux influent sur le rendement en polymère, sur sa conductivité et sur l'adhérence à la surface de l'électrode. Le tableau 2 montre l'effet du degré de conjugaison du monomère sur le potentiel d'oxydation pour la polymérisation de dérivés du thiophène.

Tableau 2. Influence de la conjugaison sur le potentiel de polymérisation.^{1,2}

Monomère	Structure	Potentiel d'oxydation (V)
Thiophène		2,02
Bithiophène		1,32
Trithiophène		1,05

¹ Electrode de référence saturée au calomel.

² Données tirées de la référence 9.

Ces données électrochimiques ont été obtenues dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de LiClO₄ avec des concentrations 0,1 M de thiophène, 0,2 M de bithiophène et 0,07 M de trithiophène (9). Les résultats démontrent que plus la conjugaison est importante, plus le potentiel d'oxydation diminue. Par conséquent, il est plus facile de polymériser le trithiophène que le thiophène. Ceci s'explique par l'énergie de la HOMO du système conjugué. Plus la conjugaison est importante, plus l'énergie de la HOMO est élevée et plus l'arrachement d'un électron est

facile. Nous pouvons mentionner aussi que plus le potentiel de polymérisation d'un composé est faible, plus grand est le choix du solvant pour l'électropolymérisation. Donc, lorsque l'oxydation est possible à des potentiels peu élevés, le choix du solvant devient limité par la solubilité du composé dans le solvant. De plus, les travaux de Lemaire et ses collaborateurs (9) ont mis en évidence que l'allongement de la chaîne conjuguée du monomère (thiophène<bithiophène<trithiophène) conduit à un comportement électrochimique du polymère de moins en moins réversible. Ces résultats ont été tirés de l'intégration des charges du processus redox des courbes voltampérométriques.

Evidemment, le degré de conjugaison ou la longueur de la chaîne n'est pas le seul paramètre qui influence la polymérisation. Roncali (10), dans sa revue, dresse un portrait de l'influence des conditions de synthèse sur la polymérisation de monomères. La conductivité du polymère varie en fonction de la concentration en monomère. Elle dépend également du solvant. Ainsi, pour un même électrolyte-support et une concentration de monomère identique, le nitrobenzène est le solvant qui donne le polymère présentant la meilleure conductivité lorsque comparé à l'acétonitrile, le benzonitrile ou le carbonate de propylène. Cependant, la fenêtre électrochimique est plus étroite dans le nitrobenzène puisqu'il est facilement réduit à un potentiel voisin de -1,2 V par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ (0,01 M). Par contre, le nitrobenzène est difficile à oxyder et est employé lors des électropolymérisations par oxydation. Les données de Roncali (10) indiquent aussi l'influence qu'ont certains électrolytes-support sur la conductivité finale. Par exemple, l'utilisation de sels d'ammonium quaternaire comprenant l'anion PF_6^- conduit à une plus grande conductivité du polymère formé par électrooxydation. Les polythiophènes les plus conducteurs ont été obtenus dans des solvants anhydres, aprotiques, ayant une grande constante diélectrique et une faible nucléophilie tel le nitrobenzène, l'acétonitrile et le carbonate de propylène. Les polythiophènes obtenus dans l'acétonitrile ont une apparence poudreuse et une conductivité allant de 0,02 à $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cependant, lorsque les synthèses sont effectuées dans le nitrobenzène, les polythiophènes résultants sont sous forme de films adhérent à l'électrode et possèdent une conductivité qui dépasse $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1.5 Les 3-alkylthiophènes

L'intérêt porté aux 3-alkylthiophènes s'est manifesté par leur grande conductivité (voir tableau 1). Mis à part cet aspect des 3-alkylthiophènes, d'autres considérations ont pris de l'importance. D'une part, la solubilité des polymères est un obstacle pour leur caractérisation selon les techniques analytiques classiques. Ainsi, la solubilité du thiophène peut être augmentée en ajoutant une chaîne alkyle sur le noyau thiophénique. Par conséquent, on doit s'attendre à accroître la solubilité du polymère en fonction de la longueur de la chaîne alkyle en position 3 (méthyle < éthyle < butyle etc...). D'autre part, lorsqu'il y a un groupement alkyle en position 3, nous pouvons envisager d'incorporer différents groupements sur la chaîne alkyle pour conférer au polymère des propriétés potentiellement intéressantes. D'ailleurs, en plus de favoriser la solubilité des polymères, la substitution par des groupements alkyles en position 3 sur le thiophène empêche certaines réactions en compétition avec la polymérisation de se produire.

Au schéma 4, est représentée une réaction de compétition lors de la polymérisation du thiophène en polythiophène **10** (X=S) qui est la formation du tétramère **11**. L'oxydation anodique du thiophène **5a** conduit au radical-cation **6a**. Le radical-cation **6a** peut se coupler selon deux principales voies : à la position α ou à la position β . Le ratio de la réactivité de la position α à celle de la position β est 95/5 pour le radical-cation **6a** mais décroît avec la longueur de l'oligomère. Par exemple, elle est plus faible pour le radical-cation **7a**. Le couplage du radical-cation dimère **7a** en position β donne le tétramère **11** qui est soluble dans le milieu et n'adhère pas sur la surface d'électrode. La contribution de l'effet stérique du substituant alkyle en position 3 est d'empêcher les couplages à la position β (couplage $\alpha\beta'$, $\beta\beta'$) pour n'obtenir que du couplage $\alpha\alpha'$ pour la croissance du film de polymère sur la surface de l'électrode (10).

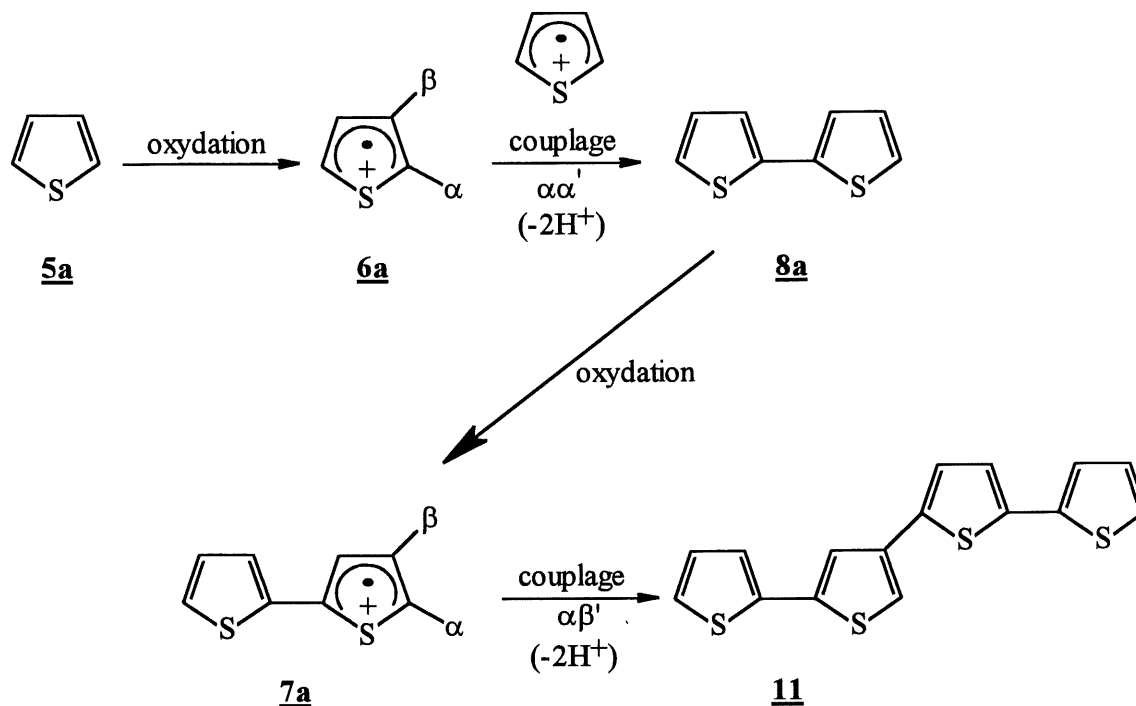


Schéma 4

Lorsque le thiophène est substitué par un groupement accepteur d'électrons en position 3 comme dans le cas de l'acide 3-thiophénecarboxylique, du 3-thiophénecarboxaldehyde, du 3-cyanothiophène et du 3-nitrothiophène, leur potentiel d'oxydation se voit augmenter de 0,5 à 0,7 V par rapport à celui du thiophène et ils ne polymérisent pas électrochimiquement. D'un autre côté, la substitution du thiophène par un groupement donneur d'électrons produit une diminution du potentiel d'oxydation et stabilise le radical-cation correspondant. Des tentatives d'électropolymérisation des 3-(méthylthio)-, 3-(éthylthio)- et 3,4-bis-(éthylthio)thiophènes se sont avérées infructueuses. Par contre, des électropolymérisations effectuées à partir de thiophènes substitués en position 3 par des chaînes alkyles où le nombre de carbones varie de 1 à 20, ont été rapportées par Roncali (10). Par conséquent, lorsque le thiophène est substitué par des groupements légèrement électrodonneurs, la synthèse électrochimique de polythiophènes substitués en position 3 devient possible. Aussi, l'intérêt porté aux 3-alkylthiophènes substitués réside dans la modification de la molécule par synthèse organique (notamment la substitution

par greffage covalent de groupements fonctionnels) permettant d'avoir accès à différents matériaux qui peuvent avoir de nombreuses applications.

Comme nous venons de le voir, l'électropolymérisation du thiophène et des 3-alkylthiophènes est possible et conduit à des polymères possédant de bonnes conductivités. Les bi- et trithiophènes ont un potentiel d'oxydation plus faible, sont plus facile à oxyder, mais sont moins solubles. Egalement, l'introduction d'une chaîne alkyle abaisse le potentiel d'oxydation des monomères et augmente la solubilité des monomères et des polymères. Aussi, le fait d'incorporer une chaîne alkyle empêche les réactions parallèles de couplage α - β . L'augmentation de la solubilité rend possible l'emploi d'une plus grande variété de solvants de synthèse. L'utilisation du nitrobenzène en combinaison avec un sel de tétraalkylammonium contenant l'anion PF_6^- donne les meilleures conductivités pour les polythiophènes. Voyons maintenant quel type de structure contenant des unités thiophéniques pourrait être employé dans un polymère conducteur pour permettre la complexation de cations de métaux de transition.

1.6 La bipyridine

Le type de molécule recherché doit permettre la conjugaison entre les noyaux thiophéniques (alternance de liaison simple et double carbone-carbone dans le monomère et le polymère) et doit pouvoir chélater les cations de sels de métaux de transition. Idéalement la molécule devrait posséder un caractère qui est plutôt électroaccepteur de façon à ce que le polymère puisse être dopé n tout aussi bien que dopé p.

Une recherche de la littérature nous a conduit au choix de la bipyridine. En effet, cette molécule organique a la particularité d'être relativement pauvre en électrons permettant le dopage n éventuel du polymère, possède des électrons π délocalisés assurant la conjugaison entre les noyaux thiophéniques qui y seraient fixés, est stable chimiquement et finalement a la qualité de

complexer les cations de métaux de transition (surtout les métaux ayant de bas états d'oxydation).

Les travaux d'Ochmanska et Pickup (11) ont démontré qu'il était possible de copolymériser en mode potentiodynamique un complexe Ru^{II} -bipyridine avec soit le pyrrole, le 3-méthylthiophène ou l'ion N-méthylpyridinium. La structure générale de ces complexes (**12a**, **b** et **c**) est présentée au schéma 5. Cependant, nous voyons que la bipyridine n'est pas intercalée entre les noyaux thiophéniques comme nous le désirons (**1**, schéma 1). Par contre, leurs résultats sont importants dans le sens où ils ont mis en évidence la possibilité de copolymériser la bipyridine complexée à un cation métallique avec un thiophène substitué.

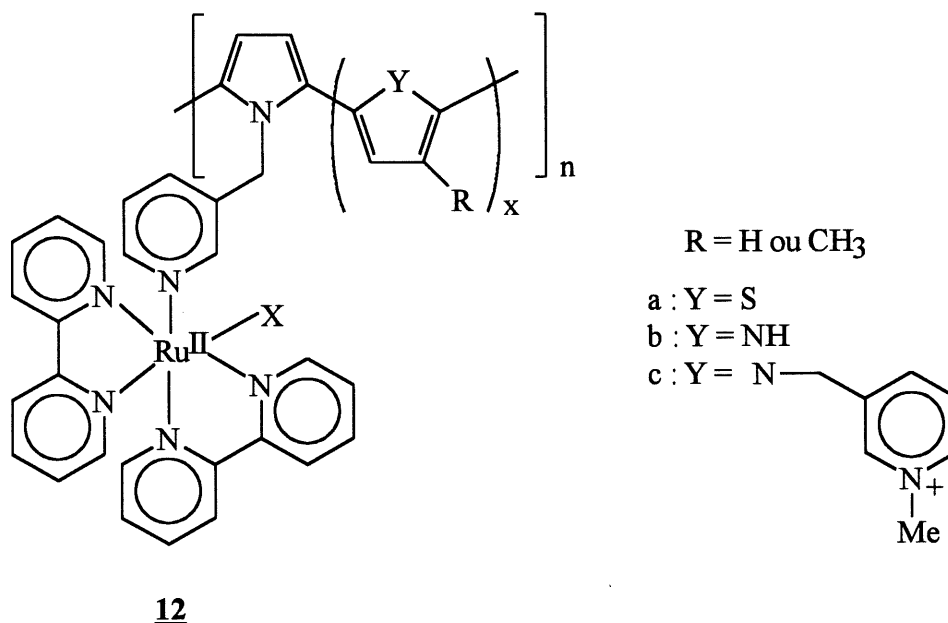


Schéma 5

Par polymérisation chimique réductrice de bipyridines fonctionnalisées ou non par des groupements alkyles avec un catalyseur au Ni^0 , Yamamoto *et al.* (12) ont obtenu des polybipyridines capables de complexer des cations métalliques (Ni^{+2} , Fe^{+3} et Ru^{+2}). Les

polybipyridines obtenues montraient un comportement électrochimique réversible sur une électrode de platine et dans l'acétonitrile sec. Mais l'aspect le plus important de ces travaux est que la polymérisation a été effectuée à partir d'une bipyridine disubstituée en position 5 et 5' par des atomes de brome (5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine). Conséquemment, ce composé laisse entrevoir la possibilité de coupler des noyaux thiophéniques à la bipyridine pour obtenir un monomère linéaire. A notre connaissance, aucune polymérisation électrochimique de la bipyridine n'a été réalisée. Par contre, la polymérisation par voie chimique est réalisable et autant la bipyridine que la polybipyridine sont en mesure de complexer les métaux. Il reste à savoir si des monomères comportant des noyaux thiophéniques attachés à la bipyridine avec le thiophène sont polymérisables électrochimiquement.

1.7 Electrocatalyseurs

Avant de décrire la synthèse et le comportement électrochimique des monomères bithiophène-bipyridine (**1**, schéma 1), voyons l'application, à l'hydrogénation électrocatalytique, d'électrocatalyseurs à base de polymères conducteurs capables de chélater des sels de métaux de transition.

L'hydrogénation électrocatalytique a été découverte au début de ce siècle. Ce procédé a été peu exploité jusqu'ici à cause de la faible activité catalytique des électrodes. Ceci s'explique par le fait que les électrodes étaient composées uniquement de métaux et que, lors de la réaction d'hydrogénation, ce ne sont pas toutes les particules métalliques qui sont sollicitées mais seulement celles qui se situent à la surface de l'électrode, car les autres particules sont sous la forme d'agrégats. Ainsi, l'efficacité électrique n'est pas optimale. La particularité de l'hydrogénation électrocatalytique réside au niveau de la source d'hydrogène. Ce procédé produit, par électrolyse de l'eau, l'hydrogène qui s'adsorbe à la surface de l'électrode, ce qui supprime l'utilisation d'hydrogène gazeux. Il permet d'éviter la barrière cinétique due au transport de masse de l'hydrogène moléculaire et à son adsorption à la surface du catalyseur et permet de résoudre le problème lié à la faible solubilité de l'hydrogène en milieux aqueux.

Egalement, les conditions de réaction sont beaucoup plus douces que celles des hydrogénations catalytiques conventionnelles : pressions et températures élevées ne sont pas nécessaires. En outre, parce que le catalyseur est polarisé par l'application d'un potentiel, on peut minimiser les problèmes d'empoisonnement du catalyseur (13).

L'idée de modifier la surface des électrodes avec des composés électrochimiquement actifs a pris de plus en plus d'ampleur au cours des dernières années pour réaliser des réactions électrocatalytiques spécifiques et stéréosélectives. Nous pouvons citer les travaux du groupe de Moutet (2b) qui a préparé des électrodes modifiées à partir de différents $\text{poly}[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{Cl})_2]^+$; où L est un ligand 2,2'-bipyridine substitué avec des chaînes alkyles dont l'une porte un pyrrole (L₁, L₂ et L₃) (schéma 6). Ces matériaux ont été polymérisés, sur une surface de carbone, par oxydation électrochimique à des potentiels variant de 0,7-0,75 V vs. Ag/Ag^+ (0,001 M) dans l'acétonitrile contenant du perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) 0,1 M.

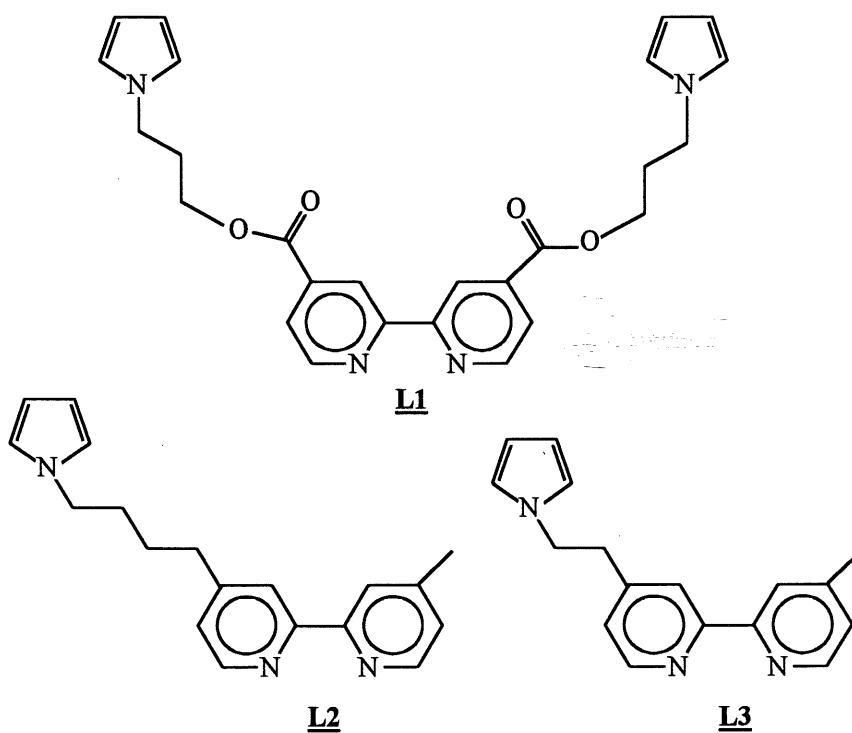
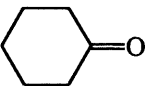
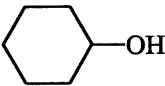
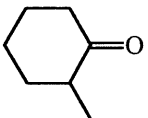
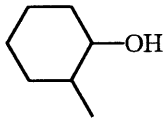
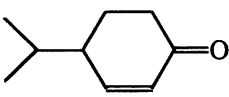
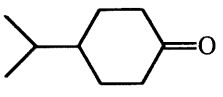
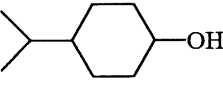


Schéma 6

Ces électrodes ont été testées en hydrogénation électrocatalytique pour la réduction de doubles liaisons C=O et C=C. Le tableau 3 montre quelques exemples de produits hydrogénés avec le rendement chimique correspondant.

Tableau 3. Hydrogénation électrocatalytique de la cyclohexanone, 2-méthylcyclohexanone et de la cryptone.¹

Substrat	Produit	Rendement (%)
		91
		95
		2
		98

¹ Résultats tirés de la référence 2b.

D'après les rendements, ces électrocatalyseurs semblent être très performants d'autant plus qu'un nombre de cycles catalytiques ("turnover") de 5000 a été obtenu avec ces électrodes modifiées. Cependant, les auteurs ont observé une perte de l'activité catalytique de leurs matériaux due au problème de transport des charges du polypyrrole au site catalytique. Ceci pourrait s'expliquer de différentes façons :

- le polypyrrole (chaîne conductrice) n'est conducteur qu'en oxydation,
- le bras espaceur (chaîne alkyle) n'est pas conducteur,
- le site catalytique est éloigné de la chaîne conductrice.

A partir de ces résultats, nous avons pensé qu'un matériau ayant un site complexant attaché directement à la chaîne conductrice qui elle-même peut être oxydée ou réduite pourrait minimiser ces effets (voir schéma 1). Ainsi, le transport de charge devrait être favorisé et le processus d'hydrogénation électrocatalytique amélioré.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Remarques générales

Tous les produits de départ ont été achetés chez Aldrich, Acros, Lancaster et TCI. Tous les solvants utilisés pour les réactions chimiques ont été distillés et séchés si nécessaire et ils proviennent de ACP chemicals ou Aldrich. Les solvants employés en électrochimie ont été purifiés selon les méthodes décrites à la référence (14). Le nitrobenzène a été purifié selon la méthode décrite à la référence (15). Les chromatographies analytiques sur couches minces (CCM) ont été réalisées sur des feuilles d'aluminium recouvertes de gel de silice 60F-254 (0,2 mm) (Riedel-de Haën) et des plaques de verre recouvertes de gel de silice F-254 (0,25 mm) (E.M. Merck). La chromatographie éclair sur colonne a été effectuée avec des gels de silice F-254 de taille de particules de 220-400 mesh (E.M. Merck). Les analyses en chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées sur un appareil Shimadzu GC-14A à détection à ionisation de flamme équipé d'une colonne capillaire apolaire JW DB-5 (95% de diméthyl-(5%)-diphénylpolsiloxane) 15 m X 0,25 mm. Les enregistrements des chromatogrammes et les intégrations sont effectués au moyen d'un intégrateur Shimadzu C-R6A.

Les spectres de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CPG-SM) ont été réalisés sur un spectromètre Fisons MD-800 couplé à un chromatographe en phase gazeuse Fisons équipé avec le même type de colonne qu'en CPG ou sur un appareil Hewlett-Packard 5971 couplé à un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 Series II. La spectroscopie de masse à haute résolution (masse exacte) de tous les produits a été effectuée sur un appareil VG modèle ZAB-2F. Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil Büchi ou sur un appareil Wagner & Munz et aucune correction n'a été apportée. Les spectres

infrarouges ont été enregistrés en film sur pastille de chlorure de sodium (NaCl) ou en disque de bromure de potassium (KBr), sur un spectrophotomètre Nicolet FTIR 205 à transformée de Fourier ou sur un appareil Perkin-Elmer 1600 Series FTIR. Les spectres ultraviolet-visible (UV-VIS) ont été enregistrés, en solution dans une cuvette en quartz de 1cm de parcours optique, sur un spectromètre Hewlett-Packard HP 8453 équipé d'une lampe au tungstène et d'une lampe au deutérium. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été acquis dans l'acétone, le chloroforme ou le DMSO deutérié sur un spectromètre Bruker AC-300 ou Bruker AC-200. Dans la description des spectres, les lettres suivantes ont été utilisées : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), dd (doublet de doublets), td (triplet de doublets) et m (multiplet ou massif). Lorsque nécessaire, l'attribution des signaux a été réalisée à l'aide d'expériences de transfert de polarisation (DEPT 135°) ou de découplage sélectif de protons.

Les produits suivants sont commercialement disponibles :

2,5-Dibromopyridine (Lancaster)

2,5-Dibromothiophène (Aldrich).

Bromure d'éthylmagnésium 1 M/THF (Aldrich).

2-Bromothiophène (Aldrich).

NiCl₂(dppp)¹ (Aldrich).

Tétrakis(triphenylphosphine) Pd(0) (Aldrich).

2-Bromo-3-méthylthiophène (TCI).

3-Méthoxythiophène (Aldrich).

Chlorure de tributylétain (Aldrich).

Triméthylborate (Aldrich).

Chlorure de cobalt (II) (Aldrich).

Dimère du chlorure de bis (π -allyle palladium(II)) (Aldrich).

¹ (dppp) : Diphénylphosphinopropane.

Acétophénone (Aldrich).

2,2'-Bithiophène (Aldrich).

Synthèse de la 5-Bromo-2-méthylsulfenylpyridine (14)

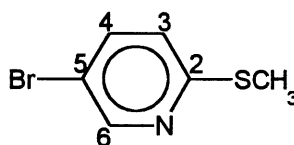
Dans un ballon de 250 mL muni d'un piège à méthanethiol, on introduit 27,13 g (0,115 mol) de 2,5-dibromopyridine (13) suivi de 80 mL de toluène et on débute l'agitation à température ambiante. Puis, on ajoute 1,04 g (3,2 mmol) de bromure de tétrabutylammonium et une solution aqueuse à 15% (p/v) [12 g (0,17 mol) / 80 mL] de thiométhoxyde de sodium. Ensuite, on porte le mélange réactionnel au reflux (50 h) à environ 85 °C. Deux phases distinctes sont visibles. On sépare la phase aqueuse de la phase organique et on extrait la phase aqueuse avec 3 x 80 mL de toluène. Les phases organiques sont rassemblées et lavées avec 80 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄ anhydre, filtrée et évaporée. Le produit est utilisé tel quel dans l'étape suivante.

Rendement : 22,7 g (97 %), p.f. : 44-47 °C (litt. (12) : 45-47 °C)

Formule brute : C₆H₆NSBr

IR (KBr) (cm⁻¹) : 3062 (CH aromatique), 2924 (CH aliphatique), 1559, 1452 (C=C), 1345, 1114, 997, 814, 721

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) J(Hz) : 8,57 (d, 1H, H-6 ; J₆₋₄=2,2), 7,65 (dd, 1H, H-4 ; J₄₋₆=2,2 ; J₄₋₃=8,4), 7,22 (d, 1H, H-3 ; J₃₋₄=8,4), 2,55 (s, 3H, CH₃).



14

Synthèse de la 5-Bromo-2-méthylsulfinylpyridine (15)

On introduit 22,7 g (0,11 mol) de 5-bromo-2-méthylsulfenylpyridine (14) dissous dans 63 mL d'acide acétique concentré, dans un ballon de 250 mL. Puis, goutte à goutte, 6 mL d'une solution à 35% de H₂O₂ sont ajoutés en présence d'un bain de glace. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 h à température ambiante. On neutralise le milieu avec une solution

d'ammoniaque à 35% à 0°C. Puis, on extrait la phase aqueuse avec 3 x 50 mL de CH₂Cl₂. Les phases organiques sont combinées et séchées sur MgSO₄ anhydre et évaporées sous vide. Le produit solide est recristallisé dans un mélange de cyclohexane / éther de pétrole (2:1).

Rendement : 17,06 g (70 %), p.f. : 71-72 °C (litt.(12) : 71-72 °C)

Formule brute : C₆H₆NSOBr

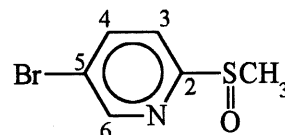
IR (KBr) (cm⁻¹) : 3074, 3045 (CH aromatique), 2994, 2987 (CH aliphatique), 1560, 1444(C=C), 1418(S=O), 1355, 1056, 1003, 967, 832 et 749

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) J(Hz) : 8,56 (d, 1H, H-6 ; J₆₋₄=2,1), 7,98 (dd, 1H, H-4 ; J₄₋₆=2,1 ; J₄₋₃=8,3), 7,82 (d, 1H, H-3 ; J₃₋₄=8,3), 2,74 (s, 3H, SOCH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, ppm) : 164 (C quaternaire), 150 (C quaternaire), 140 (C aromatique), 122 (C aromatique), 121 (C aromatique), 41 (CH₃)

SM (m/e) : 222 (M+2), 220 (M+), 218 (M-2), 173, 158

Masse exacte calculée : 218,9353 expérimentale : 218,9358



15

Synthèse de la 5,5'-Dibromo-2,2'-bipyridine (**16**)

Dans un ballon sec de 250 mL, on dissout 10 g (0,045 mol) de 5-bromo-2-méthylsulfinylpyridine (**15**) dans 70 mL de THF anhydre, sous argon. Puis, on laisse couler, goutte à goutte, sous un bain de CO₂ / acétone (-35°C), une solution à 1 M de EtMgBr dans le THF. Le milieu est agité à température ambiante pendant 23 h. On hydrolyse le mélange avec 50 mL d'eau et on le neutralise avec une solution aqueuse d'HCl 2 N, à 0°C. Après séparation de la phase aqueuse de la phase organique, la phase aqueuse est extraite avec 4 x 50 mL de CHCl₃. Les phases organiques sont lavées avec 100 mL d'eau, séchées sur Na₂SO₄

anhydre et évaporées sous vide. Le produit obtenu est recristallisé dans un mélange cyclohexane / CHCl_3 (1:1).

Rendement : 3,49 g (49 %), p.f. : 224-226 °C (litt.(12) : 222-224 °C)

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$

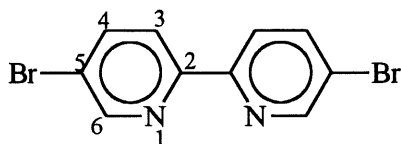
IR (KBr) (cm^{-1}) : 3048 (CH aromatique), 1541, 1452 (C=C), 1355, 1088, 1007, 824, 726 et 637 (C-Br)

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm), J(Hz) : 8,72 (d, 1H, H-6 ; $J_{6-4}=2,2$), 8,29 (d, 1H, H-3 ; $J_{3-4}=8,5$), 7,94 (dd, 1H, H-4 ; $J_{4-6}=2,2$; $J_{4-3}=8,5$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 153 (C-5), 150 (C-4), 140 (C-6), 122 (C-3), 121 (C-2)

SM (m/e) : 316 (M+2), 314 (M+), 312 (M-2), 156

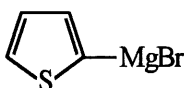
Masse exacte calculée : 311,8907 expérimentale : 311,8898



16

Synthèse du Bromure de 2-thiénylmagnésium (**23**)

Dans un ballon de 250 mL, préalablement séché, on incorpore 2,04 g (0,084 mol) de magnésium anhydre. Sous argon, on verse 10 mL de THF anhydre suivi de 0,4 mL de 2-bromothiophène (**22**). Puis, on ajoute goutte à goutte une solution de 2-bromothiophène (6 mL) dans 140 mL de THF anhydre. Quand toute la solution a été ajoutée, on porte le mélange à reflux (≈ 75 °C) pendant 2 heures. Ensuite, le magnésien est refroidi à température ambiante sous atmosphère d'argon. La concentration finale du magnésien est de 0,37 M.



23

Synthèse du 5,5'-Bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1a**)

Selon la procédure de Kumada (16) (tableau 5, essai 2)

Dans un ballon de 100 mL, préalablement séché, on incorpore 1,0 g (3,2 mmol) de 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**), 0,192 g (0,17 mmol) de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ sous atmosphère d'argon. On ajoute 20 mL de THF anhydre et goutte à goutte, on ajoute 3,9 équivalents de magnésien (**23**) préalablement préparé. Le milieu est agité pendant 30 minutes à température ambiante puis, au reflux, pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est hydrolysé avec une solution aqueuse d'HCl 1 N à 0 °C. Après séparation des phases, la phase aqueuse est extraite avec 4 x 25 mL de CHCl_3 . Les phases organiques réunies sont lavées avec 25 mL d'eau et 40 mL d'une solution saturée en NaHCO_3 et de nouveau avec 25 mL d'eau. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 anhydre et concentrée sous vide. Le produit est purifié sur gel de silice en utilisant le chloroforme pur comme éluant puis recristallisé dans l'isopropanol.

Rendement : 0,158 g (19 %), p.f. : 236 °C

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$

IR (cm^{-1}): 3065 (CH aromatique), 2919, 2849, 1540, 1526, 1464 (C=C), 854, 827, 737, 697

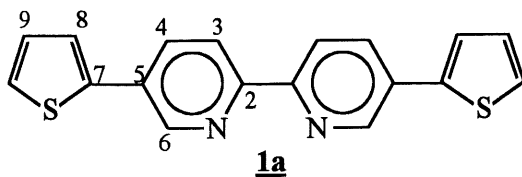
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm), J(Hz) : 8,97 (d, 1H, H-6 ; $J_{6-4}=2,4$), 8,46 (d, 1H, H-3 ; $J_{3-4}=8,3$), 8,02 (dd, 1H, H-4 ; $J_{4-6}=2,4$; $J_{4-3}=8,3$), 7,46 (dd, 1H, H-10 ; $J_{10-9}=3,6$; $J_{10-8}=1,0$), 7,41 (dd, 1H, H-8 ; $J_{8-9}=5,1$; $J_{8-10}=1,0$), 7,17 (dd, 1H, H-9 ; $J_{9-10}=3,6$; $J_{9-8}=5,1$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 154 (C-2), 146 (C-6), 140,5 (C-7), 133,9 (C-4), 130 (C-5), 128,5 (C-9), 126,3 (C-10), 124,5 (C-8), 121,1 (C-3)

SM (m/e) : 320 (M^+)

Masse exacte calculée : 320,0442

expérimentale : 320,0430



On isole aussi une fraction non polaire contenant le **2,2'-Bithiophène (27)**.

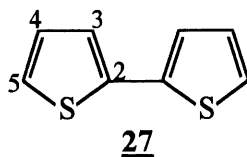
Rendement : 0,128 g (24 %)

Formule brute : $C_8H_6S_2$

RMN 1H ($CDCl_3$, ppm), J(Hz) : 7,15 (dd, 1H, H-5 ; $J_{5-4}=5,1$; $J_{5-3}=1,4$), 7,12 (dd, 1H, H-4 ; $J_{4-5}=5,1$; $J_{4-3}=3,8$), 6,98 (dd, 1H, H-3 ; $J_{3-5}=1,4$; $J_{3-4}=3,8$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm) : 137 (C quaternaire), 128 (C-5), 124 (C-3), 123 (C-4)

SM (m/e) : 160 (M^+), 121, 69.

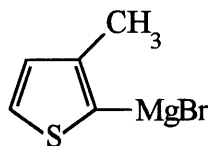


Selon la procédure de Suzuki (17) (tableau 6, essai 2)

On dissout 1,51 g (4,8 mmol) de dibromobipyridine **16** et 0,59 g (0,51 mmol) de $Pd(0)(PPh_3)_4$ dans 102 mL de toluène. Après 30 minutes d'agitation, on ajoute une solution à 0,25 M d'acide 2-boroniquethiophène (3 équivalents) puis tout de suite après 51 mL d'une solution saturée en $NaHCO_3$ et on porte le mélange au reflux ($\approx 70^\circ C$). Après séparation, on extrait avec de l'éther puis concentre sous vide. Le produit est recristallisé dans le dichlorométhane. On obtient 36 % de monomère **1a** (produit identique à celui ci-dessus).

Synthèse du Bromure de 3-méthylthièn-2-ylmagnésium (**30**)

Nous avons utilisé la même procédure que celle décrite pour la synthèse du magnésien **23**. La concentration finale du magnésien **30** est de 0,37 M.



30

Synthèse de la 5,5'-Bis-(3-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1b**)

Selon la procédure de Kumada (16) (tableau 6, essai 1)

De manière analogue à la synthèse décrite pour **1a**, nous avons synthétisé le monomère **1b** à partir de 0,48 g (1,52 mmol) de dibromobipyridine **16**, 3,65 mmol du magnésien **30** et 0,048 g (0,089 mmol) de NiCl₂(dppp) dans 50 mL de THF anhydre. Le produit a été purifié par chromatographie éclair en utilisant un mélange hexane/acétate d'éthyle (10:1) comme éluant. La fraction la plus polaire, donnant une tache très intense en CCM sous irradiation UV, correspond au monomère **1b**.

Rendement : 0,047g (9 %)

p.f. : 90-92 °C

Formule brute : C₂₀H₁₆N₂S₂

IR (KBr) (cm⁻¹) : 3100 (CH aromatique), 2954, 2923, 2853 (CH aliphatique), 1540, 1469, 1457 (C=C), 853, 698

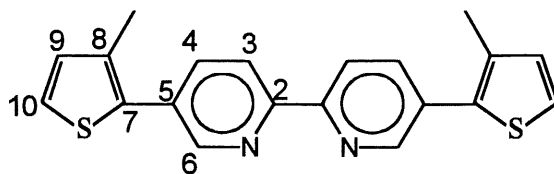
RMN ¹H (CDCl₃, ppm) J(Hz) : 8,73 (d, 1H, H-6 ; J₆₋₄=2,3), 8,40 (d, 1H, H-3 ; J₃₋₄=8,3), 7,83 (dd, 1H, H-4 ; J₄₋₆=2,3 ; J₄₋₃=8,3), 7,22 (d, 1H, H-10 ; J₁₀₋₉=5,1), 6,92 (d, 1H, H-9 ; J₉₋₁₀=5,1), 2,32 (s, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, ppm) : 154 (C-2), 149 (C-6), 137 (C-7), 135 (C-4), 134 (C-8), 132 (C-5), 131 (C-9), 125 (C-10), 121 (C-3), 15 (CH₃)

SM (m/e) : 348 (M⁺)

Masse exacte calculée : 348,0755

expérimentale : 348,0763



1b

La fraction la moins polaire, détectée en CCM à l'iode (tache peu intense sous irradiation UV), est constituée du **3,3'-Diméthyl-2,2'-bithiophène (31)** (dimère de type Würtz).

Rendement : 0,06g (20%)

Formule brute : $C_{10}H_{10}S_2$

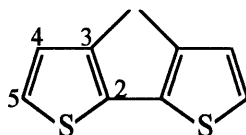
RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,32 (d, 1H, H-5 ; $J_{5-4} = 5,2$), 7,05 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5}=5,2$), 2,32 (s, 3H, Me)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm) : 137 (C-3), 130 (C-5), 129 (C-2), 126 (C-4), 15 (CH₃)

SM (m/e) : 194 (M^+)

Masse exacte calculée : 194,0224

expérimentale : 194,0221



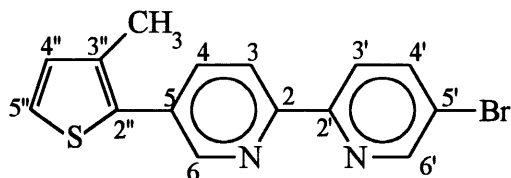
31

On isole aussi une fraction de polarité intermédiaire, facilement détectable en CCM par irradiation UV, constitué du **5'-Bromo-[5]-3''-méthylthiophène-2,2'-bipyridine (32)** (produit de monocouplage).

Rendement : 0,160g (31 %)

Formule brute : $C_{15}H_{11}N_2SBr$

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 8,83 (d, 1H, $\underline{\text{H-6'}}$; $J_{6'-4'}=2,2$), 8,70 (dd, 1H, $\underline{\text{H-6}}$; $J_{6-4}=4,8$; $J_{6-\text{Me}}=1,7$), 8,47 (d, 1H, $\underline{\text{H-3'}}$; $J_{3'-4'}=8,3$), 8,45 (d, 1H, $\underline{\text{H-3}}$; $J_{3-4}=8$), 7,92 (dd, 1H, $\underline{\text{H-4'}}$; $J_{4'-3'}=2,2$; $J_{4'-3''}=8,3$), 7,85 (td, 1H, $\underline{\text{H-4}}$; $J_{4-6}=4,8$; $J_{4-3}=8$; $J_{4-\text{Me}}=1,7$), 7,31 (d, 1H, $\underline{\text{H-5''}}$; $J_{5''-4''}=5,1$), 6,97 (d, 1H, $\underline{\text{H-4''}}$), 2,40 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$)



32

NOTE : Peu importe le substituant sur le noyau thiophénique, on retrouve toujours le même comportement en CCM (polarité relative, révélation sous irradiation UV, etc.) pour les monomères 1, les produits de monocouplage et les dimères de type Würtz.

Synthèse des 2- et 5-(Tri-n-butylstannio)-3-méthylthiophènes (35 et 37)

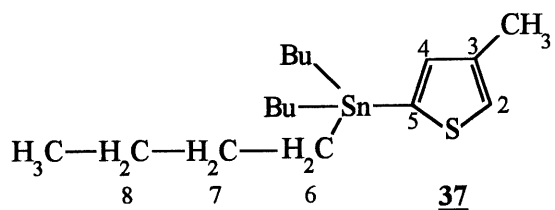
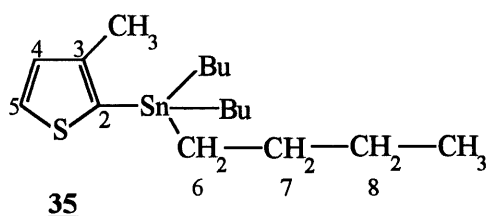
Sous argon, on introduit 1,50 g (13,1 mmol) de 2-bromo-3-méthylthiophène (29) suivi de 50 mL de THF anhydre, dans un ballon de 100 mL. Le milieu réactionnel est refroidi à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et on ajoute goutte à goutte 6,3 mL (15,7 mmol) de butyllithium (BuLi) (1,6 M dans l'hexane). Quand tout le BuLi a été introduit, on laisse réchauffer le mélange jusqu'à $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. A cette température, on additionne lentement 4,7 g (14,4 mmol) de chlorure de tributylétain (SnBu_3Cl). On agite le milieu à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures. On basifie le mélange avec NH_3 (25% p/v) jusqu'à $\text{pH}\approx 8$. La phase organique est extraite avec 3 x 50 mL d'acétate d'éthyle et lavée avec 50 mL d'une solution saturée en NaCl. Le spectre CPG-SM montre la présence de l'organoétain 35 et de son isomère 37 dans les proportions relatives de 76 :24. Ces derniers se décomposent sur gel de silice et ne peuvent être séparés. Les deux isomères sont facilement identifiables par RMN ^1H .

Formule brute : $C_{17}H_{32}SSn$

35 : RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,52 (d, 1H, H-5 : $J_{5-4} = 4,7$), 7,05 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5}=4,7$), 2,32 (s, 3H, Me), 1,59-1,51 (m, 6H, H-7), 1,37-1,30 (m, 6H, H-8), 1,15-1,09 (m, 6H, H-6), 0,92-0,87 (m, 9H, H-8-CH₃)

37 : RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,1 (s, 1H, H-4), 7,6,95 (s, 1H, H-2), 2,35 (s, 3H, Me), 1,59-1,51 (m, 6H, H-7), 1,37-1,30 (m, 6H, H-8), 1,15-1,09 (m, 6H, H-6), 0,92-0,87 (m, 9H, H-8-CH₃)

SM (m/e) : 386 (M^+), 331



Synthèse de la 5,5'-Bis-(3-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1b**)

Selon la procédure de Stille (18)

Dans un ballon sec de 100 mL, on dissout 0,39 g de dibromobipyridine **16**, 1 g (2,6 mmol) du mélange d'organoétains **35** et **37**, 0,075 g (0,065 mmol) de $Pd(0)(PPh_3)_4$ dans 30 mL de THF anhydre. Puis, le milieu est porté au reflux ($\approx 70^\circ C$) en agitant pendant 32 heures. Le milieu est filtré et on ajoute au filtrat 10 mL d'une solution aqueuse saturée de NH_4Cl . La phase aqueuse est extraite avec 2 x 10 mL d'acétate d'éthyle et les phases organiques recombinaées sont lavées avec 10 mL d'une solution saturée de $NaCl$ et séchées avec du Na_2SO_4 anhydre. Le produit brut est purifié sur gel de silice est utilisant un mélange hexane/éther (7 : 1). On obtient 0,017 g de monomère **1b** (rendement de 4 %). Le produit est identique à celui obtenu ci-dessus. L'analyse par CPG-SM du produit brut montre la présence du 5'-bromo-[5]-3''-méthylthiophène-2,2'-bipyridine (**32**) et la CCM montre les taches caractéristiques de **32** et des monomères.

Synthèse de l'acide 3-méthylthièn-5-ylboronique (42) (tableau 7, essai 3)

On dissout 2,0 g (11,3 mmol) de 2-bromo-3-méthylthiophène (29) dans 50 mL de THF anhydre dans un ballon sec de 250 mL. A -90 °C, on verse goutte à goutte 8,5 mL d'une solution de BuLi 1,6 M dans l'hexane. Lorsque tout le BuLi a été ajouté, on laisse réchauffer le milieu jusqu'à -78 °C et on verse doucement 1,3 g (12 mmol) borate de triméthyle. Ensuite, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 4,5 heures puis acidifié jusqu'à pH≈6,5 avec une solution aqueuse d'HCl 1 N. On ajoute 150 mL d'acétate d'éthyle et 50 mL d'eau et on sépare la phase organique de la phase aqueuse. La phase organique est extraite avec 2 x 100 mL d'acétate d'éthyle, lavée avec 2 x 100 mL d'eau et séchée sur Na₂SO₄ anhydre. Le produit obtenu est l'acide boronique 42 probablement pur selon la RMN ¹H.

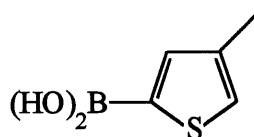
Rendement : 1,43 g (89 %)

p.f. : >246 °C

Formule brute : C₅H₇O₂SB

IR (cm⁻¹) (KBr) : 3220 (OH), 1637, 1550, 1422 (C=C), 1369, 1188 et 700

RMN ¹H (acétone-d₆, ppm): 7,44 (s, 2H, H-3 et H-5), 5,82 (s, 2H, OH), 2,19 (s, 3H, CH₃)



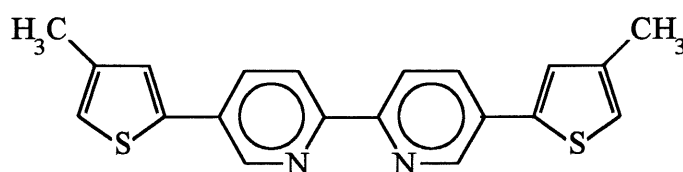
42

Tentative de synthèse de la 5,5'-Bis-(4-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (1b')

Selon la procédure de Suzuki (17) (tableau 8, essai 1)

Dans un ballon de 250 mL, on dissout 0,5 g (1,59 mmol) de dibromobipyridine 16 et 0,18 g (0,16 mmol) de Pd(0)(PPh₃)₄ dans 54 mL de toluène. Puis, on ajoute une solution à 0,25 M d'acide 3-méthylthiophén-5-ylboronique(42) (3,4 mmol) puis 27 mL d'une solution aqueuse

saturée en NaHCO₃. Après le traitement usuel, on obtient 69 % de produit brut. Un spectre RMN ¹H montre qu'il s'agit d'un mélange de **16** et probablement du 4,4'-diméthyl-2,2'-bithiophène et du monomère **1b'**. Le diméthylthiophène a été détecté par CPG-SM mais pas le monomère **1b'** à cause de sa masse trop élevée. Il n'a pas été possible de déterminer les proportions relatives des composantes par RMN ¹H. La séparation par chromatographie sur gel de silice n'a pas permis d'isoler le monomère **1b'**.



1b'

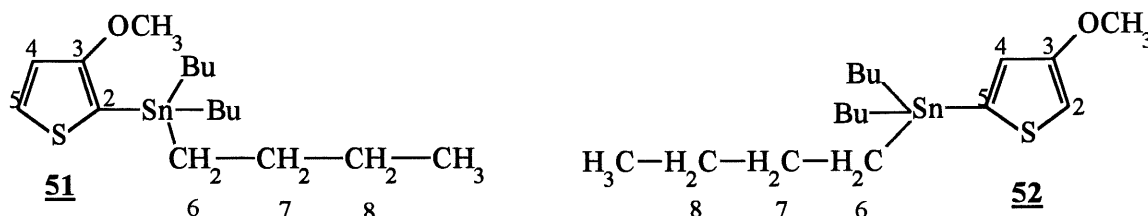
Synthèse des 2- et 5-(Tri-n-butylstannio)-3-méthoxythiophènes (51** et **52**)** (Tableau 9, essai 2)

La synthèse est similaire à celle décrite pour l'organoétain **35**. On introduit 1,50 g (13,1 mmol) de 3-méthoxythiophène (**43**) dans un ballon de 100 mL puis 50 mL de THF anhydre. A -78 °C, on ajoute 6,3 mL (15,7 mmol) de BuLi 1,6 M dans l'hexane. On additionne ensuite 4,7 g (14,4 mmol) de chlorure de tributylétain puis on laisse la température remonter à 25 °C (3,5 heures). Le spectre CPG-SM révèle la présence de l'organoétain **51** (~53 %) et de son isomère **52** (~47 %). Les produits ne sont pas purifiés puisqu'ils se décomposent sur gel de silice. Les deux isomères sont facilement identifiables par RMN ¹H.

Formule brute : C₁₇H₃₂SOSn

51 : RMN ¹H (CDCl₃, ppm) J(Hz) : 7,49 (d, 1H, H-5 ; J₅₋₄ = 4,9), 7,00 (d, 1H, H-4 ; J₄₋₅=4,9), 3,80 (s, 3H, OCH₃), 1,64-1,54 (m, 6H, H-7), 1,42-1,30 (m, 6H, H-8), 1,14-1,11 (m, 6H, H-6), 0,94-0,91 (t, 9H, CH₂-CH₃ ; J_{CH3-H-8}=7,2)

SM (m/e) : 404 (M⁺)



NOTE : Le produit **52** à été obtenu pur dans une autre réaction et ses spectres RMN sont décrits plus loin.

Synthèse de la 5,5'-Bis-(3-méthoxythiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1c**)

Selon la procédure de Stille (18) (tableau 10, essai 1)

Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour la synthèse de **1b** (selon la procédure de Stille). Dans un ballon de 50 mL, on dissout 0,15 g (0,47 mmol) de dibromobipyridine **16**, 0,42 g (1,03 mmol) du mélange d'organoétains **51** et **52**, 0,028 g (0,024 mmol) de Pd(0)(PPh₃)₄ dans 18 mL de THF anhydre et on agite le milieu pendant 30 heures. Le produit est purifié en utilisant la chromatographie éclair avec un mélange hexane/dichlorométhane (3 : 1). La fraction la plus polaire consiste en monomère **1c**.

Rendement : 0,011 g (7 %) p.f. : 85-88 °C

Formule brute : C₂₀H₁₆N₂S₂O₂

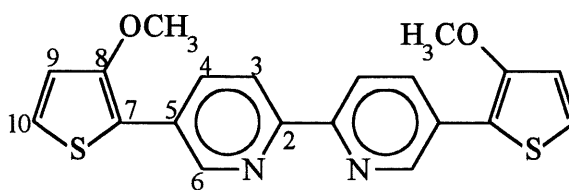
IR (KBr) (cm⁻¹) : 3115 (CH aromatique), 2954 (CH aliphatique), 1556, 1486 (C=C), 1157, 1032, 834

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 8,90 (d, 1H, H-6 ; $J_{6-4}=2,3$), 8,45 (d, 1H, H-3 ; $J_{3-4}=8,3$), 7,98 (dd, 1H, H-4 ; $J_{4-6}=2,3$; $J_{4-3}=8,3$), 7,10 (d, 1H, H-10 ; $J_{10-9}=1,69$), 6,32 (d, 1H, H-9 ; $J_{9-10}=1,69$), 3,86 (s, 3H, OCH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 159 (C quaternaire), 146 (C quaternaire), 133 (C quaternaire), 130 (C quaternaire), 121, 116, 98, 77, 57, 14 (OCH₃)

SM (m/e) : 380 (M^+), 292, 205

Masse exacte calculée : 380,0653 expérimentale : 380,0656



1c

Nous avons isolé une deuxième fraction donnant une tache très intense sous irradiation UV constitué de **5'-Bromo-[5]-3''-méthoxythiophène-2,2'-bipyridine (53)**.

Rendement : 0,025 g (15 %)

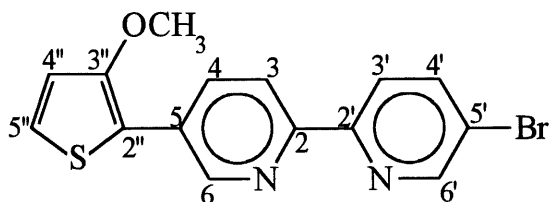
Formule brute : $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SOBr}$

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 8,87 (d, 1H, H-6' ; $J_{6'-3'}=2,1$), 8,72 (d, 1H, H-6 ; $J_{6-4}=2,2$), 8,38 (d, 1H, H-3' ; $J_{3'-4'}=8,3$), 8,33 (d, 1H, H-3 ; $J_{3-4}=8,5$), 7,96 (m, 1H, H-4'), 7,93 (m, 1H, H-4), 7,09 (d, 1H, H-5'' ; $J_{5''-4''}=1,7$), 6,32 (d, 1H, H-4'' ; $J_{4''-5''}=1,7$), 3,85 (s, 3H, OCH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 160 (C quaternaire), 154 (C quaternaire), 150, 147, 139, 133, 122, 121, 117, 98, 57, 14 (OCH₃) (il manque 3 carbones)

SM (m/e) : 350 ($\text{M}+2$), 348 (M^+), 346 ($\text{M}-2$)

Masse exacte calculée : 345,9775 expérimentale : 345,9779



50

Lors de l'essai 3 (tableau 10), le 5-(Tri-*n*-butylstannio)-3-méthoxythiophène (**52**) a été isolé dans une troisième fraction non polaire.

Rendement : 0,52 g (26 %)

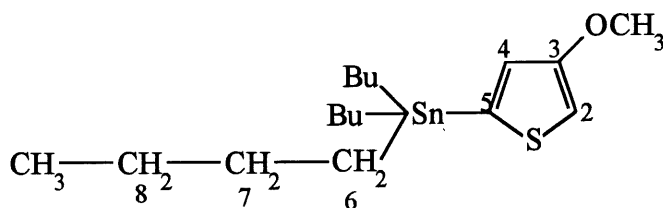
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 6,82 (s, 1H, H-2), 6,55 (s, 1H, H-4), 3,83 (s, 3H, OCH₃), 1,64-1,54 (m, 6H, H-7), 1,42-1,30 (m, 6H, H-8), 1,14-1,11 (m, 6H, H-6), 0,94-0,91 (t, 9H, CH₂-CH₃) ; $J_{\text{CH}_3\text{-H-8}}=7,2$

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 161 (C quaternaire), 137 (C quaternaire), 127 (C-2), 102 (C-4), 58 (CH₃), 29 (C-7), 27 (C-6), 14 (C-8), 11 (CH₃)

SM (m/e) : 404 (M^+)

Masse exacte calculée : 404,1196

expérimentale : 404,1185



52

Couplage de l'organoétain 52 et de la dibromobipyridine 16

Selon la procédure de Stille (18)

Dans un ballon de 50 mL, on dissout 0,02 g (0,064 mmol) de dibromobipyridine 16, 0,056 g (0,14 mmol) de 5-(tri-n-butylstannio)-3-méthoxythiophène (52) et 0,085 g (7,4 μ mol) de Pd(0)(PPh₃)₄ dans 16 mL de DMF anhydre. Le milieu est agité et la température est portée à 120 °C pendant 19 heures. Le produit obtenu après traitement usuel n'est pas purifié. Le spectre RMN ¹H montre que le produit brut est constitué du monomère 1c et non de l'isomère 54 attendu.

Isomérisation de l'organoétain 52

Dans un ballon de 50 mL, on dissout 0,043 g (0,107 mmol) de 5-(tri-n-butylstannio)-3-méthoxythiophène (52) dans 15 mL de DMF anhydre. On chauffe le milieu réactionnel à 120 °C pendant 18 heures. On ajoute 200 mL d'eau et on extrait le milieu avec 5 X 10 mL d'éther. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ anhydre. On recueille 7 mg (rendement de 7 %) de l'isomère 51 (produit identique à celui ci-dessus).

Synthèse du 2-Bromo-3-octylthiophène (57)

Dans un ballon de 250 mL, on dissout 15 g (0,077 mol) de 3-octylthiophène (56) dans 200 mL de CHCl₃. On ajoute 12,2 g (0,077 mol) de brome moléculaire. La réaction est complète au bout de 4 heures. L'analyse qualitative par CPG indique environ 80 % de 57, 8 % de 58 et 12 % de substrat de départ. La purification a été effectuée par distillation sous pression réduite (4 μ bar) et la fraction distillant à 68 °C est constituée du dérivé monobromé 57.

Rendement : 9,4 g (45 %)

Formule brute : $C_{12}H_{19}SBr$

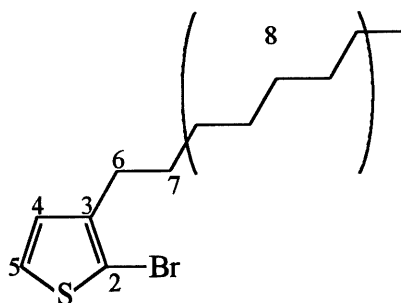
RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,22 (d, 1H, H-5 ; $J_{5-4}=5,6$), 6,88 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5}=5,6$), 2,69 (t, 2H, H-6 ; $J_{6-7}=7,3$), 1,71 (m, 2H, H-7), 1,44 (m, 10H, H-8), 1,04 (t, 3H, CH₃ ; $J_{CH_3-H-8}=6,4$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm) : 143 (C quaternaire), 142 (C aromatique), 131 (C quaternaire), 128 (C aromatique), 125, 109, 32, 30, 29,3, 29,2, 23, 14 (CH₃)

SM (m/e) : 278 (M+2), 276 (M⁺), 274 (M-2)

Masse exacte calculée : 274,0391

expérimentale : 274,0388



57

Une fraction moins volatile distillant à 88 °C consiste en **2,5-Dibromo-3-octylthiophène** (58)

Rendement : 1,5 g (7 %)

Formule brute : $C_{12}H_{18}SBr_2$

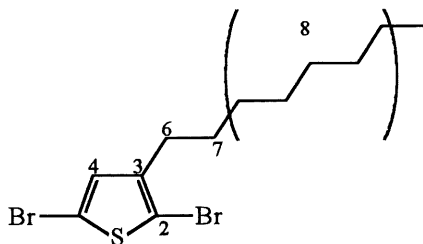
RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 6,78 (s, 1H, H-4), 2,50 (t, 2H, H-6 ; $J_{6-7}=7,1$), 1,53 (m, 2H, H-7), 1,30 (m, 10H, H-8), 0,90 (t, 3H, CH₃ ; $J_{CH_3-H-8}=6,5$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm) : 143 (C quaternaire), 131 (C aromatique), 110 (C quaternaire), 108 (C quaternaire), 32, 30, 29,4, 29,3, 29,1, 28,7, 23, 14 (CH₃)

SM (m/e) : 356 (M+2), 354 (M⁺), 352 (M-2)

Masse exacte calculée : 351,9496

expérimentale : 351,9502



58

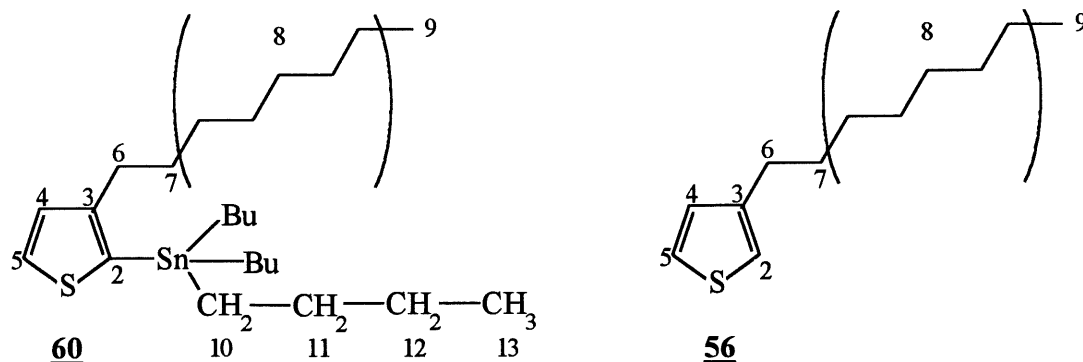
Synthèse du 2-(Tri-n-butylstannio)-3-octylthiophène (**60**)

La synthèse est similaire à celle décrite pour l'organoétain **35**. Dans un ballon de 100 mL, on introduit 1,50 g (13,1 mmol) de 2-bromo-3-octylthiophène (**57**) suivi de 50 mL de THF anhydre. A -78 °C, on ajoute 6,3 mL (15,7 mmol) de BuLi (solution 1,6 M dans l'hexane). A -40 °C, on additionne 4,7 g (14,4 mmol) de chlorure de tributylétain puis on agite le milieu à 25 °C pendant 2 heures. L'analyse qualitative par CPG-SM donne 23 % de l'organoétain **60** et 77 % de 3-octylthiophène (**56**). Le mélange n'est pas séparé puisque l'organoétain **60** se décompose sur gel de silice. Le spectre RMN ^1H (CDCl_3 ; ppm; J, Hz) montre les absorptions caractéristiques des positions 4 et 5 de l'organoétain **60** [7,52 (d, 1H, H-5 ; $J_{5-4} = 3$), 7,10 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5} = 3$)] et celles des positions 2, 4 et 5 du 3-octylthiophène (**56**) [7,23 (dd, 1H, H-5 ; $J_{5-4} = 4,9$; $J_{5-2} = 2,9$), 6,94 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5} = 4,9$), 6,92 (d, 1H, H-2 ; $J_{2-5} = 2,9$)].

Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{SSn}$

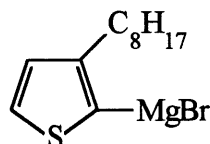
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 2,62 (t, 2H, H-6 ; $J_{6-7} = 7,5$), 1,67-1,49 (m, 8H, H-7 et H-11), 1,4-1,24 (m, 10H, H-8), 1,13-1,1 (m, 6H, H-12), 0,95-0,86 (m, 18H, H-9, H-10 et H-13)

SM (m/e) : 486 (M^+), 429



Synthèse du Bromure de 3-octylthièn-2-ylmagnésium (**61**)

Nous avons utilisé la même procédure que celle décrite pour la synthèse du magnésien **23**. La concentration finale du magnésien **61** est de 0,22 M.



Synthèse de la 5,5'-Bis-(3-octylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1d**)

Selon la procédure de Stille (18) : tentative infructueuse.

Le mode opératoire est similaire à celui décrit pour la préparation du monomère **1b** (selon la procédure de Stille). Dans un ballon de 25 mL, sous argon, on dissout 0,016 g (0,53 mmol) de dibromobipyridine **16**, 0,2 g (0,42 mmol) de l'organoétain **60** et 0,009 g (7,8 μ mol) de $\text{Pd(0)(PPh}_3)_4$ dans 6 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pour la nuit. La chromatographie sur couche mince n'indique pas de tache intense

sous irradiations UV caractéristique d'un monomère tel **1d**. Le spectre de masse du produit brut ne révèle aucune masse à $m/e = 544$ correspondant au monomère **1d**.

Selon la procédure de Kumada (16)

La procédure suivie pour le couplage entre la dibromobipyridine **16** et le magnésien **61** est analogue à celle décrite pour la synthèse de **1a** (selon la procédure de Kumada). Sous argon, on dissout 0,49 g (1,56 mmol) de bipyridine **16** et 0,051 g (0,094 mmol) de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ dans 90 mL de THF anhydre, dans un ballon de 250 mL. On additionne goutte à goutte 3,96 mmol de magnésien **61** et le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. Le produit est purifié par chromatographie éclair avec un mélange hexane/dichlorométhane (1 : 1) comme éluant. La fraction la plus polaire est constituée du monomère **1d**.

Rendement : 0,085 g (10 %)

Formule brute : $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_2$

IR (CHCl_3) (cm^{-1}) : 2928, 2856 (CH aliphatique), 1546, 1469 (C=C), 1357

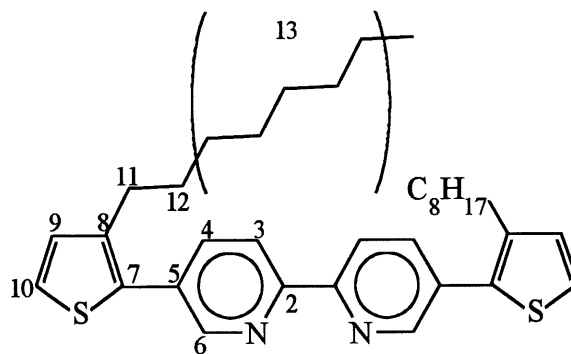
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 8,79 (d, 1H, H-6 ; $J_{6-4}=1,7$) (déterminé par découplage sélectif du proton), 8,49 (d, 1H, H-3 ; $J_{3-4}=8,3$), 7,89 (dd, 1H, H-4 ; $J_{4-6}=1,7$; $J_{4-3}=8,3$), 7,32 (d, 1H, H-10 ; $J_{10-9}=5,1$), 7,04 (d, 1H, H-9 ; $J_{9-10}=5,1$), 2,70 (t, 2H, H-11 ; $J_{11-12}=7,63$), 1,63 (m, 2H, H-12), 1,29 (m, 10H, H-13), 0,86 (t, 3H, CH₃ ; $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}=6,48$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 154 (C quaternaire), 149, 140 (C quaternaire), 137, 134 (C quaternaire), 131 (C quaternaire), 130, 125, 121, 32, 31, 29,4, 29,4 29,2, 28,8, 22,6, 14 (CH₃)

SM (m/e) : 544 (M^+), 445, 459, 345, 205

Masse exacte calculée : 544,2946

expérimentale : 544,2940



1d

La fraction moins polaire est constituée du **3,3'-Diocetyl-2,2'-bithiophène (62)**

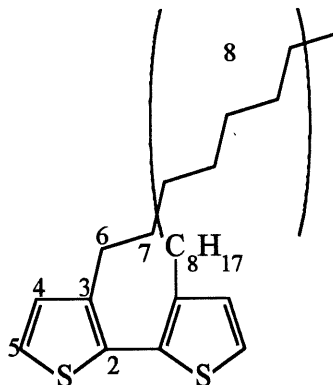
Rendement : 0,39 g (64 %)

Formule brute : $C_{24}H_{38}S_2$

RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,29 (d, 1H, H-5 ; $J_{5-4}=5,2$), 6,97 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5}=5,2$), 2,51 (t, 2H, H-6 ; $J_{6-7}=7,6$), 1,55 (m, 1H, H-7), 1,29 (m, 10H, H-8), 3,86 (t, 3H, CH₃ ; $J_{CH_3-CH_2}=4,6$)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm) : 143 (C quaternaire), 142 (C quaternaire), 129, 125, 32, 31, 30, 29,4 , 29,3, 28,8, 23, 14 (CH₃)

SM (m/e) : 390 (M^+)



62

Synthèse du complexe **63**

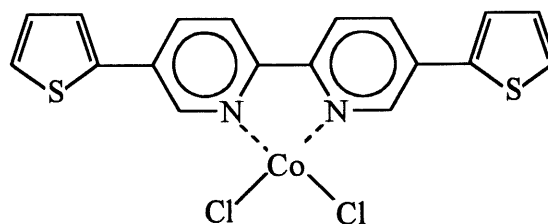
Dans un tube de Schlenk, préalablement séché, on introduit 0,03 g (0,093 mmol) de 5,5'-bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1a**) et on le dissout dans un minimum de THF anhydre. Dans un autre tube de Schlenk sec, on incorpore 0,012 g (0,093 mmol) de CoCl₂ anhydre et on le dissout dans un minimum de THF anhydre. On ajoute la solution de CoCl₂ à la solution de **1a** et un précipité se forme immédiatement. Le précipité est filtré et le complexe de couleur verte obtenu est séché sous vide.

Rendement : 0,036 g (87 %) p.f. : > 246 °C

Formule brute : C₁₈H₁₂N₂S₂CoCl₂

IR (cm⁻¹) : 3069, 3037 (CH aromatique), 1527, 1473, 1424 (C=C), 1249, 850, 695

UV-VIS (CH₃CN, nm) : 257 (ε=10916), 364 (ε=35771)



63

Synthèse du complexe **64**

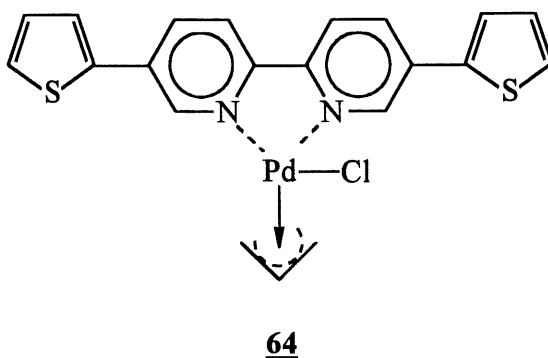
La synthèse du complexe **64** est similaire à celle du complexe **63**. Nous avons utilisé 0,03 g (0,093 mmol) de 5,5'-bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1a**) et 0,034 g (0,093 mmol) de dimère du chlorure de bis (π-allyle palladium).

Rendement : 0,018 g (39 %) p.f. : 185 °C (se décompose)

Formule brute : C₂₁H₁₇N₂S₂PdCl

IR (KBr) (cm^{-1}) : 3061 (CH aromatique), 1571, 1471, 1421 (C=C), 1248, 980, 824, 723, 709

UV-VIS (CH_3CN , nm) : 265 ($\epsilon=12104$), 327 ($\epsilon=13326$), 387 ($\epsilon=23544$)



Synthèse du complexe **65**

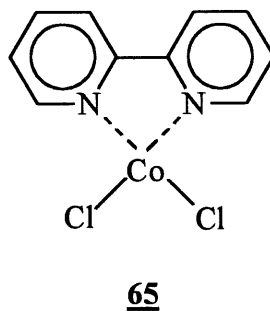
La synthèse du complexe **65** est similaire à celle du complexe **63**. Nous avons utilisé 0,03 g (0,19 mmol) de 2,2'-bipyridine et 0,024 g (0,19 mmol) de CoCl_2 .

Rendement : 0,048 g (88 %) p.f. : 160 °C

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Co}$

IR (KBr) (cm^{-1}): 3104, 3068, 3029 (CH aromatique), 1598, 1472, 1440 (C=C), 1021, 764

UV-VIS (CH_3CN , nm) : 245 ($\epsilon=13810$), 295 ($\epsilon=15492$)



Synthèse du complexe 66

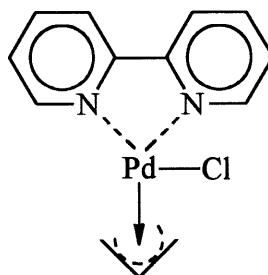
La synthèse du complexe 66 est similaire à celle du complexe 63. Nous avons utilisé 0,03 g (0,19 mmol) de 2,2'-bipyridine et 0,069 g (0,19 mmol) de dimère du chlorure de bis (π -allyle palladium).

Rendement : 0,064 g (99 %) p.f. : > 246 °C

Formule brute : $C_{13}H_{13}N_2PdCl$

IR (KBr) (cm^{-1}): 3087, 3016 CH aromatique), 1599, 1494, 1471, 1442 (C=C), 1026, 760, 726

UV-VIS (CH_3CN , nm) : 237 ($\epsilon=22362$), 305 ($\epsilon=10982$)



66

Synthèse de l'oxime de l'acétophénone (76a) (32)

Dans un ballon de 500 mL, on dissout 10 g (83,2 mmol) d'acétophénone (75a) dans 150 mL d'éthanol. A cette solution, on ajoute 29 g (416,1 mmol) de $NH_2OH.HCl$ puis 100 mL d'une solution aqueuse à 10 % de KOH et on porte le mélange au reflux ($\approx 80^\circ C$) pendant environ 60 minutes. Après avoir évaporé le solvant, on ajoute 300 mL d'eau et 200 mL d'acétate d'éthyle et on sépare la phase organique de la phase aqueuse. La phase organique est lavée avec beaucoup d'eau pour enlever tout l'excédent de KCl puis séchée avec du $MgSO_4$ anhydre. Le produit est recristallisé dans l'éthanol.

Rendement : 9,98 g (89 %)

p.f. : 62-64 °C (pas de p.f. rapporté dans la référence
32)

Formule brute : C₈H₉NO

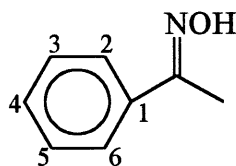
IR (KBr) (cm⁻¹) : 3400-2800 (OH), 1644 (C=N), 1496, 1445 (C=C), 1366, 1302, 1080, 921
et 754

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) : 9,53 (s, 1H, NOH), 7,66 (m, 2H, H-2 et H-6), 7,42 (m, 3H, H-3,
H-4 et H-5), 2,36 (s, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, ppm) : 156, 136, 129, 128, 12 (CH₃) (2 carbones sont absents)

Masse exacte calculée : 135,0684

expérimentale : 135,0697



76a

Synthèse de l'oxime du 2-acétylthiophène (**76b**)

L'oxime **76b** est préparée à partir du 2-acétylthiophène (**75b**), selon la même procédure que celle décrite pour la synthèse de l'oxime **75a**. Le produit est recristallisé dans l'éthanol.

Rendement : 97 %

p.f. : 92-98 °C

Formule brute : C₆H₇SNO

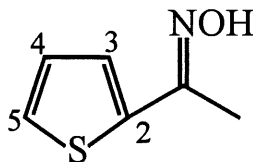
IR (KBr) (cm⁻¹) : 3400-2800 (OH), 1617 (C=N), 1558, 1419 (C=C), 1298, 1232, 1004, 912,
842 et 703

RMN ¹H (CDCl₃, ppm) J(Hz): 8,95 (s, 1H, NOH), 7,58 (td, 1H, H-3 ; J₃₋₄=7,53, J₃₋₅=5,13, J_{3-NOH}=0,95), 7,30 (dd, 1H, H-5 ; J₅₋₃=5,13 ; J₅₋₄=5,2), 7,05 (dd, 1H, H-4 ; J₄₋₅=5,2 ; J₄₋₃=7,58),
2,35 (s, 3H, CH₃)

SM (m/e) : 141 (M⁺)

Masse exacte calculée : 141,0248

expérimentale : 141,0260



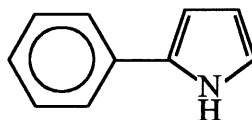
76b

Synthèse du 2-phénylpyrrole (**77a**) (32) (tableau 22, essai 3)

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 4,7 g (34,8 mmol) de l'oxime (**76a**) dans 50 mL de DMSO. Lorsque tout le réactif est dissous, on ajoute 15,7 g de KOH. On porte le mélange réactionnel à 120 °C et, à cette température, on ajoute goutte à goutte une solution de 1,2-dichloroéthane (10,5 g / 10 mL DMSO). Quand toute la solution a été ajoutée, on agite le mélange réactionnel pour 1 heure supplémentaire. Le milieu est versé dans 700 mL d'eau glacée et il y a formation d'un précipité. Les cristaux sont recristallisés dans l'heptane pour donner un mélange (3,0 g de **77a** et **90**). Le spectre de masse montre la masse molaire caractéristique de **77a** à $m/e=143$ (M^+) et celle de **90** à $m/e=272$ (M^+).

p.f. : 90,5 - 115 °C

Formule brute : $C_{10}H_9N$

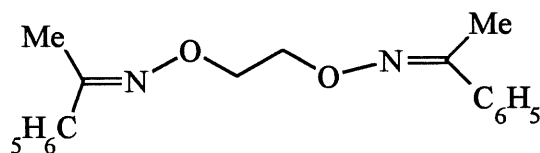


77a

Le sous-produit **90** a cristallisé dans les eaux-mères.

Formule brute : $C_{16}H_{20}N_2O_2$

RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) : 7,6 (m, 6H, Ph), 4,52 (s, 2H, O-CH₂), 2,28 (s, 3H, Me)



90

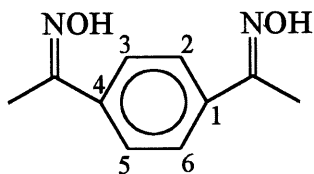
Synthèse de la dioxime **92**

Nous avons synthétisé la dioxime **92** à partir du 1,4-diacétylbenzène (**91**) en doublant les quantités de $NH_2OH.HCl$ et de KOH selon la procédure décrite pour la préparation de **75a**. Le rendement obtenu après recristallisation dans l'éthanol est de 87 %.

Rendement : 87 % p.f. : 268-269 °C

Formule brute : $C_{10}H_{12}N_2O_2$

RMN 1H ($DMSO-d_6$, ppm) : 11,28 (s, 2H, NOH), 7,67 (s, 4H, H-2, H-3, H-5 et H-6), 2,16 (s, 6H, CH₃)



92

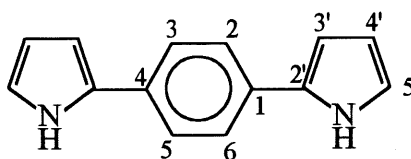
Synthèse du 1,4-Bis-(pyrrol-2-yl)benzène (93)

Nous l'avons préparé à partir de la dioxime 92 selon la méthode décrite pour la synthèse du 2-phénylpyrrole (77a) en doublant les quantités de 1,2-dichloroéthane et de KOH. Le rendement obtenu après recristallisation dans l'heptane est de 19 %.

Formule brute : $C_{14}H_{12}N_2$

p.f. : 206-208 °C

RMN 1H (DMSO- d_6 , ppm) : 11,32 (s, 1H, NH), 7,71 (s, 4H, H-2, H-3, H-5 et H-6), 6,91 (s, 1H, H-3'), 6,60 (s, 1H, H-5'), 6,17 (s, 1H, H-4')



93

Synthèse du 5,5'-Diacétyl-2,2'-bithiophène (95)

Dans un réactifal de 5 mL, on dissout 0,22 g (1,30 mmol) de 2,2'-bithiophène (94) dans 2,4 mL d'anhydride acétique puis on porte le mélange au reflux (≈ 120 °C). A cette température, on ajoute une goutte d'acide phosphorique à 85 %. Après 4 heures d'agitation, on verse le milieu réactionnel sur de la glace tout en agitant pour hydrolyser le mélange. Un précipité vert se forme et il est lavé avec 5 mL de dichlorométhane puis recristallisé dans 5 mL de dioxane.

Rendement : 0,056 g (18 %)

p.f. : 233-234 °C

Formule brute : $C_{12}H_{10}S_2O_2$

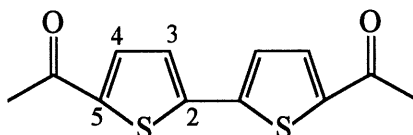
RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,61 (d, 1H, H-4; $J_{4-3} = 3,75$), 7,30 (d, 1H, H-3; $J_{3-4} = 3,75$), 2,57 (s, 3H, COCH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 190 (C-2), 144 (C-5), 143 (C=O), 133 (C-4), 125 (C-3), 13 (CH₃)

SM (m/e) : 250 (M^+)

Masse exacte calculée : 250,0122

expérimentale : 250,0125



95

Nous avons isolé le produit **5-Acétyle-2,2'-bithiophène (96)** à partir des eaux-mères de recristallisation de 95.

Rendement : 0,103 g (32 %)

p.f. : 108-109 °C

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$

IR (KBr) (cm^{-1}) : 3068 (CH aromatique), 1648 (C=O), 1448 (C=C), 1359, 1274 (C-CO-CH₃), 803 et 719

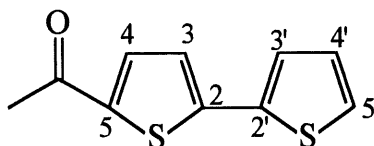
RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 7,57 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-3}=4$), 7,30 (d, 1H, H-3 ; $J_{3-4}=4$), 7,28 (d, 1H, H-3' ; $J_{3'-4'}=4,1$), 7,15 (d, 1H, H-5' ; $J_{5'-4'}=3,7$), 7,04 (t, 1H, H-4' ; $J_{4'-5'}=3,7$; $J_{4'-3'}=4,1$), 2,53 (s, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 146, 142, 133, 129,8, 129,7, 128, 126, 125,5, 124, 26 (CH₃)

SM (m/e) : 208 (M^+)

Masse exacte calculée : 208,0017

expérimentale : 208,0028



96

Synthèse du 3,3''-Diméthyl-2,2' : 5',2''-terthiophène (102)

Dans un ballon de 250 mL, on dissout 0,7 g (1,25 mmol) de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ dans 20 mL de THF anhydre sous atmosphère inerte. Ensuite, on ajoute 6 g (25 mmol) de 2,5-dibromothiophène (101) suivi de 10 mL de THF anhydre. Le magnésien 30 est ajouté goutte à goutte (74 mmol) au mélange réactionnel. On agite le mélange pendant 17 heures à température ambiante. On hydrolyse le milieu avec 70 mL d'eau. Le catalyseur est retiré par filtration et la phase organique est lavée avec une solution saturée en NaHCO_3 et séchée sur Na_2SO_4 anhydre. Le produit solide est purifié sur gel de silice en utilisant le cyclohexane comme éluant. Le terthiophène est isolé de l'avant dernière fraction.

Rendement : 2,73 g (13 %) p.f. : 44-47 °C

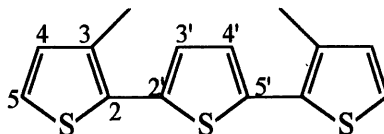
Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}_3$

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) J(Hz) : 7,08 (d, 1H, H-5; $J_{5-4} = 5,3$), 7,02 (s, 1H, H-3'), 6,83 (d, 1H, H-4 ; $J_{4-5} = 5,3$), 2,35 (s, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 136 (C-2'), 134 (C-3), 132 (C-2), 131 (C-5), 126 (C-4), 123 (C-3'), 16 (CH₃)

SM (m/e) : 276 (M^+)

Masse calculée : 276,0101 expérimentale : 276,0099



102

La dernière fraction (la plus polaire) est constituée de 3,3'''-Diméthyl-2,2' : 5',2'' : 5'',2'''-quaterthiophène (103)

Formule brute : $C_{18}H_{14}S_4$

p.f : 95-98 °C

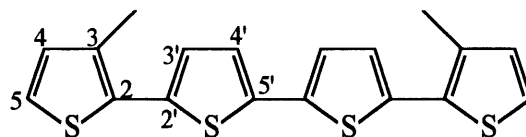
RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,17 (d, 1H, $H-5$: $J_{5-4}=5,4$), 7,14 (d, 1H, $H-3'$: $J_{3'-4'}=3,9$), 7,06 (d, 1H, $H-4'$: $J_{4'-3'}=3,9$), 6,90 (d, 1H, $H-4$: $J_{4-5}=5,4$), 2,44 (s, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm) : 137, 136, 134, 132, 131, 126, 124, 123, 16 (CH_3)

SM (m/e) : 358 (M^+), 179, 97, 69

Masse exacte calculée : 357,9978

expérimentale : 357,9984



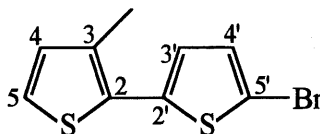
103

La troisième fraction consiste en **5'-Bromo-3-méthyl-2,2'-bithiophène (104)**

Formule brute : $C_9H_7S_2Br$

RMN 1H ($CDCl_3$, ppm): 7,07 (d, 1H, $H-5$; $J_{5-4} = 5,1$ Hz), 7,05 (d, 1H, $H-4'$; $J_{4'-3'} = 3,8$), 6,97 (d, 1H, $H-3'$; $J_{3'-4'}=3,8$), 6,81 (d, 1H, $H-4$; $J_{4-5}=5,1$), 2,37 (s, 3H, CH_3)

SM (m/e) : 262 ($M+2$), 260 (M^+), 258 ($M-2$)



104

La première fraction, la moins polaire, contient le **3,3'-Diméthyl-2,2'-bithiophène (31)** déjà décrit.

Synthèse du 5,5''-Dibromo-3,3''-diméthyl-2,2' : 5',2''-terthiophène (**106**)

Dans un ballon de 100 mL, on dissout 0,1 g (0,36 mmol) de trimère **102** dans 60 mL de CHCl_3 . Puis, on additionne goutte à goutte 2 équivalents (0,72 mmol) de brome moléculaire en laissant agiter à la température ambiante pendant 2 heures. On hydrolyse le milieu avec de l'eau et on extrait avec de l'acétate d'éthyle. L'analyse par CPG du produit brut montre la présence d'une petite quantité de tétrahétérocycle monobromé **105**. Le produit est purifié sur gel de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle (5 : 1) pour donner le tétrahétérocycle dibromé **106**.

Rendement : 0,102 g (65 %) p.f. : 92-94 °C

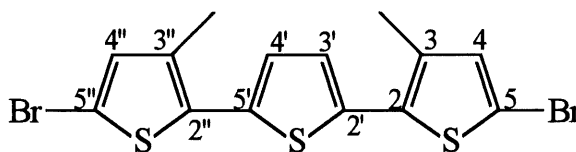
Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Br}_2$

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) : 6,99 (s, 1H, H-3''), 6,86 (s, 1H, H-4), 2,35 (s, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm) : 135 (C quaternaire), 134 (C quaternaire), 132 (C quaternaire), 126, 126, 124, 15 (CH_3)

SM (m/e) : 436 ($\text{M}+2$), 434 (M^+), 432 ($\text{M}-2$), 356

Masse exacte calculée : 431,8311 expérimentale : 431,8310



106

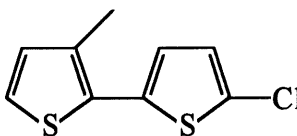
Réaction de Kumada entre le magnésien **30** et le 2-chloro-3-méthylthiophène (**107**).

Dans un ballon de 50 mL et sous atmosphère d'argon, on dissout 0,22 g (0,41 mmol) de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ et 1,62 g (8,3 mmol) de 2-bromo-3-chlorothiophène (**107**) dans 10 mL de THF anhydre. Puis on ajoute 4,1 mmol de magnésien **30** et le milieu réactionnel est agité pendant

une nuit à température ambiante. L'analyse qualitative par CPG donne les proportions suivantes de produits : 20 % de bishétérocycle **108**, 15 % de bishétérocycle **31** et 54 % de trihétérocycle **102**. Le dérivé **108** a été identifié par CPG-SM.

Formule brute : $C_9H_7S_2Cl$

SM (m/e) : 214 (M^+)



108

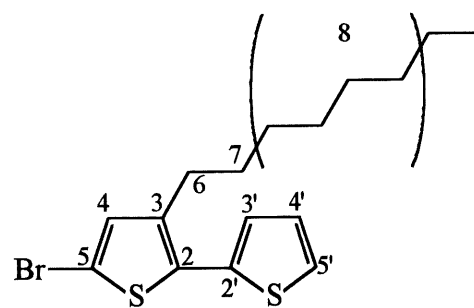
Synthèse du 5-Bromo-3-octyl-2,2'-bithiophène (**109**)

Dans un ballon de 100 mL purgé à l'argon, on incorpore 0,50 g (1,42 mmol) de 2,5-dibromo-3-octylthiophène (**58**), 0,081 g (0,07 mmol) de $Pd(0)(PPh_3)_4$ dissous dans 30 mL de toluène. Ensuite, on verse 5,6 mL d'une solution à 0,25 M d'acide 2-thiophèneboronique (**28**) (0,17 g, 1,38 mmol) suivis immédiatement de 15 mL d'une solution saturée en $NaHCO_3$. On porte le milieu au reflux jusqu'à disparition complète du 2,5-dibromo-3-octylthiophène (**58**). Le produit est chromatographié sur gel de silice avec de l'hexane.

Rendement (CPG) : 28 %

Formule brute : $C_{16}H_{21}S_2Br$

RMN 1H ($CDCl_3$, ppm) J(Hz) : 7,21 (dd, 1H, H-5' ; $J_{5'-3'}=1,2$; $J_{5'-4'}=5,1$), 7,09 (dd, 1H, H-3' ; $J_{3'-4'}=3,6$; $J_{3'-5'}=1,2$), 6,99 (dd, 1H, H-4' ; $J_{4'-3'}=3,6$; $J_{4'-5'}=5,1$), 6,86 (s, 1H, H-4), 2,53 (t, 2H, H-6 ; $J_{6-7}=6,2$), 1,58 (m, 2H, H-7), 1,29 (m, 10H, H-8), 0,87 (m, 3H, H-8- CH_3)



109

Études électrochimiques

Voltampérométrie cyclique

La fabrication de l'électrode de référence est décrite le mémoire de Beaulieu (19). C'est un tube de verre dur (préférentiellement du Pyrex) de 4 mm de diamètre. Le bout de l'électrode contient une fissure faite de verre mou. Ceci permet d'avoir une petite fuite qui est nécessaire pour la conduction. La seule modification apportée à l'électrode de référence se situe au niveau du choix de la solution introduite dans le compartiment d'électrode. On utilise dans le cas présent une électrode (Ag/Ag^+). On introduit donc dans le compartiment d'électrode une solution de 0,01 M de nitrate d'argent dans l'acétonitrile. Puis, on immerge un fil d'argent. L'électrode de travail est constituée de platine d'une surface de 1 mm^2 . L'électrode auxiliaire est une tige de carbone vitreux. Les expériences voltampérométriques ont été effectuées selon la méthode suivante. Les électrodes (référence, travail et auxiliaire) sont installées dans la cellule illustrée à la figure 3 préalablement chauffée au four, puis on laisse refroidir la cellule en faisant circuler un faible débit d'argon. La solution électrolytique est préparée (0,1 M de sel support dans le solvant) dans un ballon préalablement chauffé à la flamme sous atmosphère d'argon. Puis, on insère 7 mL de la solution électrolytique dans la cellule. L'argon est barboté dans la cellule pendant 5 minutes et on maintient, par la suite, un léger débit d'argon au-dessus de la solution. Un balayage de potentiel est effectué de façon à déterminer la limite cathodique et anodique de la solution électrolytique (e.g. de 2 à -2,6 V vs Ag/Ag^+ 0,01 M) Le substrat à étudier est ajouté en une quantité donnant une concentration variant de 15 mM à 0,2 M. La voltampérométrie cyclique a été effectuée à l'aide d'un potentiostat Princeton Applied Research (PAR) modèle 273 sans appliquer de correction pour la résistance de la solution. Les voltampérogrammes ont été enregistrés et traités avec le logiciel (IBM) M270.

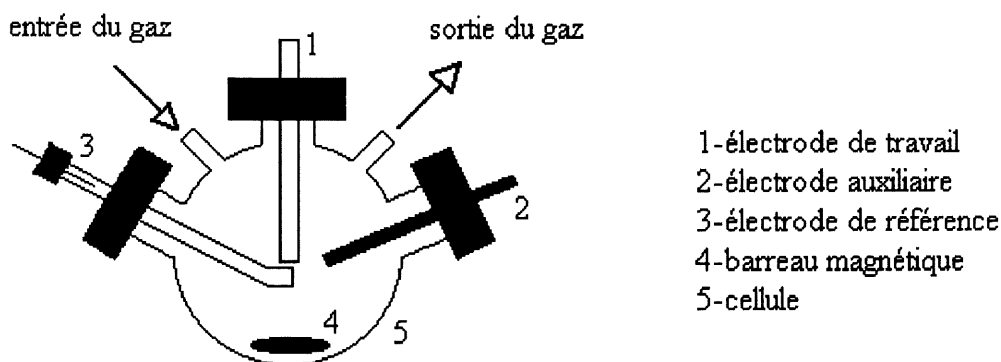


Figure 3. Cellule de voltampérométrie cyclique.

Electropolymérisation

Les expériences d'électropolymérisation ont été effectuées selon la méthode suivante. Les électrodes (référence, travail et auxiliaire) sont les mêmes que celles utilisées en voltampérométrie cyclique et elles sont installées dans la cellule illustrée à la figure 3 préalablement chauffée au four. On laisse refroidir la cellule en faisant circuler un faible débit d'argon, puis on introduit la solution électrolytique dans la cellule (e.g. 0,05 M de sel de support dans 7 mL de nitrobenzène). On effectue un balayage de potentiel de façon à déterminer la limite cathodique et anodique de la solution électrolytique et à déterminer s'il y a la présence d'impuretés. Le monomère à étudier est ensuite introduit dans la cellule et on agite le milieu jusqu'à dissolution complète tout en faisant barboter de l'argon (concentration de monomère variant de 0,1 M à 0,2 M). L'argon est ensuite retiré et un balayage de potentiel est effectué pour déterminer le potentiel d'oxydation du monomère. Nous avons utilisé deux méthodes différentes d'électropolymérisation. L'électropolymérisation en mode potentiostatique et en mode galvanostatique. La première consiste à appliquer un potentiel constant où le monomère est oxydé jusqu'à la charge désirée. La deuxième consiste à appliquer un courant constant (e.g. 1 mA/cm²) et on arrête la polymérisation lorsque la charge désirée est atteinte. Un indicateur de l'efficacité de l'électropolymérisation est lorsque

la surface de l'électrode est entièrement recouverte d'un film de polymère. Ensuite, l'électrode de travail contenant le film de polymère est rincée à l'acétonitrile propre puis insérée dans une autre cellule contenant seulement la solution électrolytique (0,1 M de sel de support dans l'acétonitrile). Par la suite, le comportement électrochimique du film de polymère est évalué par la voltampérométrie cyclique. L'électropolymérisation des monomères a été effectuée à l'aide du même potentiostat que celui décrit pour la voltampérométrie cyclique.

Electrolyte support

L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAPF₆) est commercialement disponible. Le sel est recristallisé deux fois dans un mélange eau/méthanol (1 : 1) puis séché à 70 °C sous vide pendant 12 heures.

CHAPITRE 3

SYNTHÈSE DES MONOMÈRES

A notre connaissance, aucun travail de recherche n'avait été publié sur la synthèse totale de monomères décrite au schéma 1 (voir Introduction). Dans le chapitre qui suit, nous allons décrire, d'une part, la synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) et d'autre part, les différentes méthodes de couplage utilisées pour obtenir les matériaux envisagés au schéma 1.

3.1 Synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**)

Whittle (20) a décrit la synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) en sept étapes avec un rendement total de 22%. Yamamoto *et al.* (12) ont pour leur part fait la synthèse du même composé mais, en trois étapes simples, et ils obtiennent un rendement global de 60%. Nous avons repris la synthèse de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) décrite par Yamamoto *et al.* (12). Cette synthèse est décrite au schéma 7. Le produit de départ de la synthèse de la bipyridine **16** est la 2,5-dibromopyridine (**13**) qui est commercialement disponible. La substitution du brome par un groupement thioalkyle se produit dans un mélange toluène/eau en présence d'un agent de transfert de phase : NBu_4Br . Nous avons obtenu le produit de substitution **14** avec un rendement de 97 %. Ce produit est oxydé en sulfoxyde **15** correspondant par l'acide peracétique formé à partir de l'acide acétique glacial et du peroxyde d'hydrogène. Par la suite, le sulfoxyde **15**, dans le THF à $-35\text{ }^\circ\text{C}$, est couplé avec le bromure d'éthylmagnésium pour former la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) avec un rendement de 49% après recristallisation.

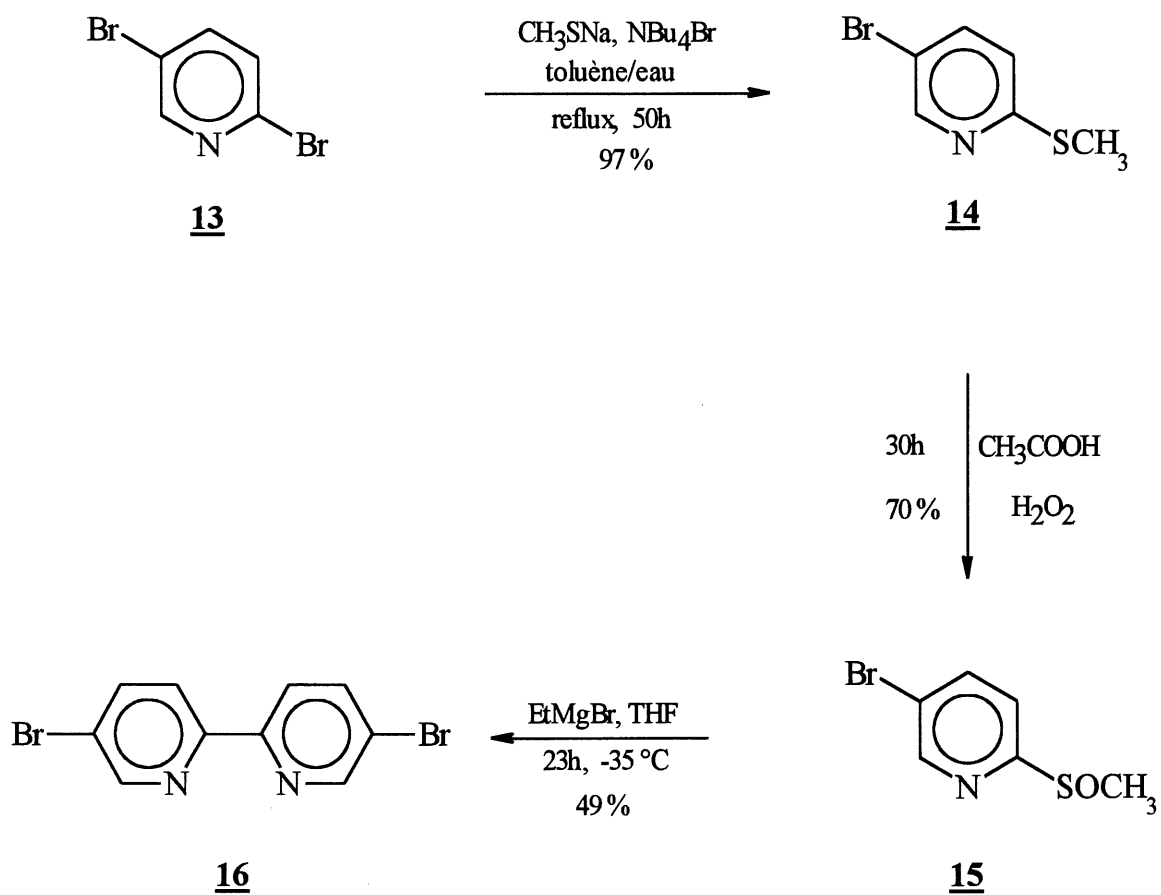


Schéma 7

Un mécanisme de formation de **16** à partir de la 5-bromo-2-méthylsulfinylpyridine **15** a été proposé par Oae *et al.* (21). Les principales étapes sont représentées au schéma 8.

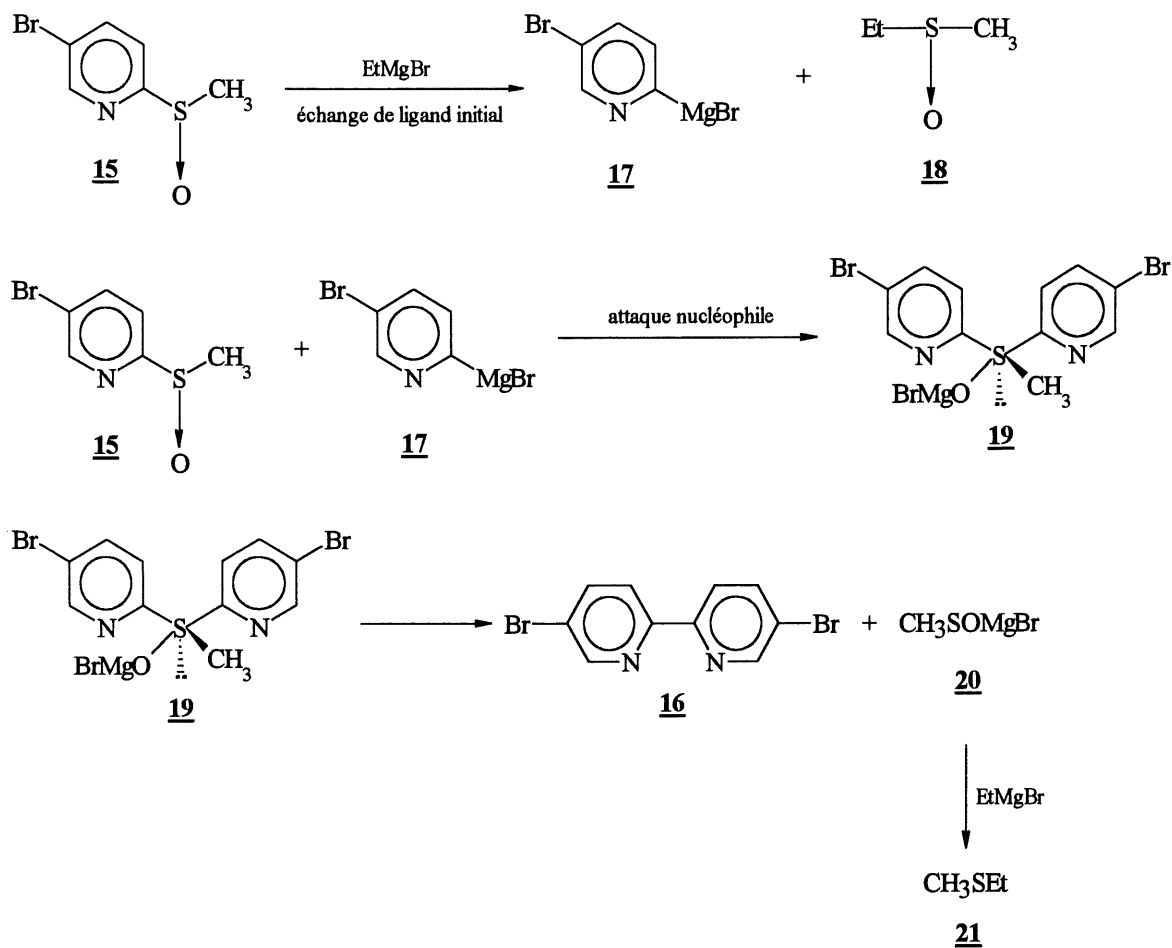


Schéma 8

3.2 Synthèse de la 5,5'-bis-(thiophén-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1a**)

Etant donné que la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) est substituée par des atomes de brome, nous pouvons envisager trois réactions de couplage : couplage selon la méthode de Kumada (**16**), couplage selon la méthode de Suzuki (**17**) et couplage selon la méthode de Stille (**18**). Ces trois réactions impliquent le couplage entre deux halogénures pour former une nouvelle liaison carbone-carbone en α de l'atome de soufre du noyau thiophénique (**1**, schéma 1).

Selon la procédure de Kumada (16)

Nous avons testé, dans un premier temps, la réaction de couplage de Kumada entre la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) et le bromure de thiénylmagnésium (**23**) en présence d'une quantité catalytique de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ selon le schéma 9.

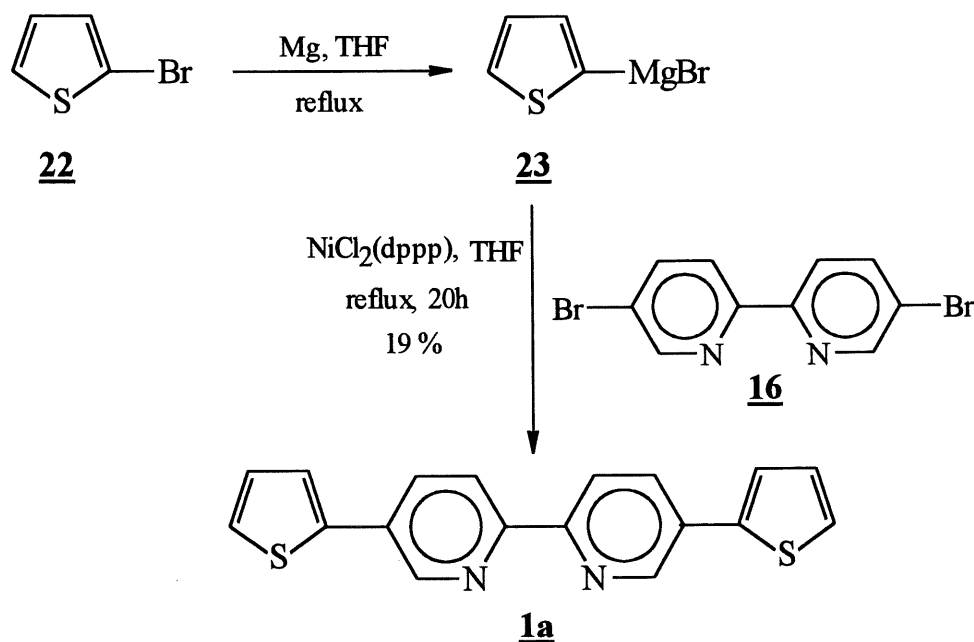


Schéma 9

Préalablement, nous faisons réagir du magnésium métallique sec avec le 2-bromothiophène (**22**) pour conduire au magnésien **23**. Ce magnésien, par couplage avec **16**, génère le monomère **1a** avec un rendement de 19% après purification. Le mécanisme de cette réaction peut très bien être visualisé à partir du cycle catalytique présenté à la figure 4. La réaction de couplage implique une addition oxydante de l'halogénure organique **16** sur le catalyseur au nickel (0) pour former un halogénure d'organonickel **24**. Cette étape est suivie d'une transmétallation avec le magnésien **25** conduisant au complexe intermédiaire **26**, lequel subit une élimination

réductrice pour obtenir la liaison carbone-carbone du monomère **1a** et régénérer le catalyseur à l'état d'oxydation (0).

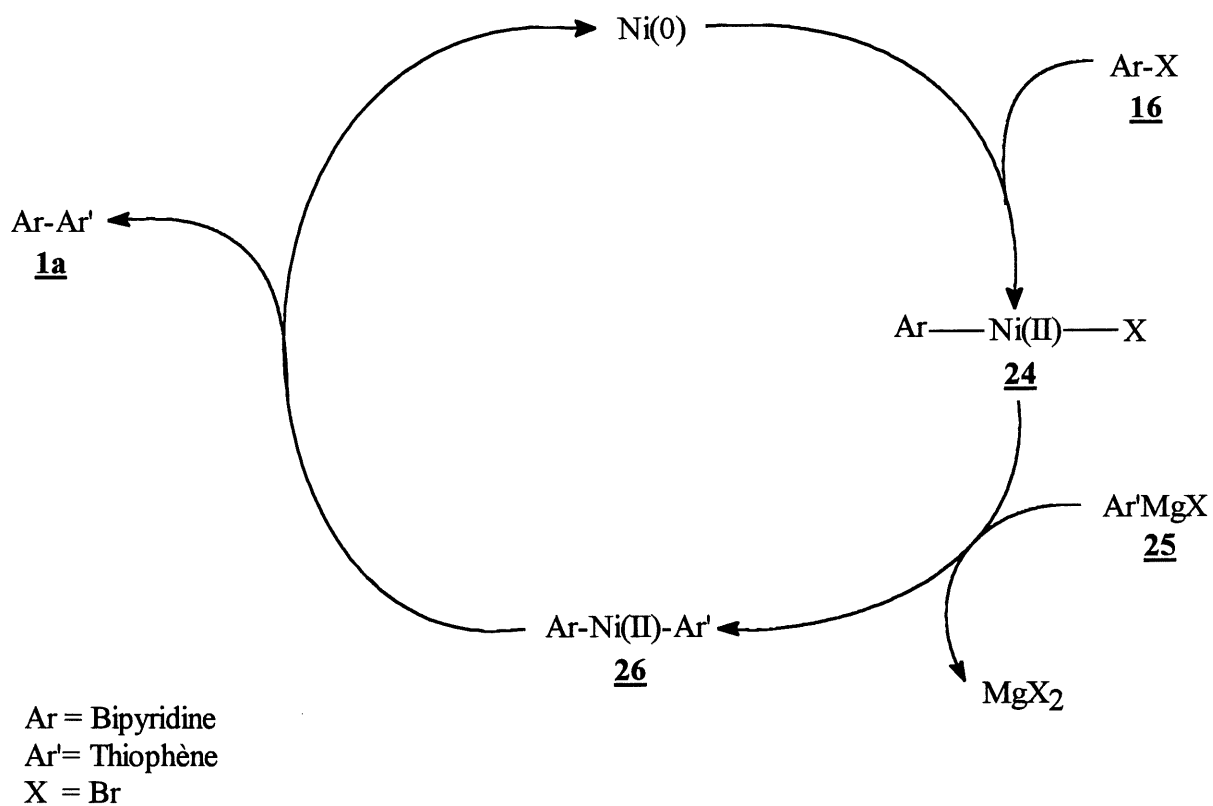


Figure 4. Cycle catalytique du couplage de Kumada (16).

Cependant, ce type de réaction ne donne pas des rendements satisfaisants comme nous pouvons le constater au tableau 4 qui résume les résultats des différents essais effectués.

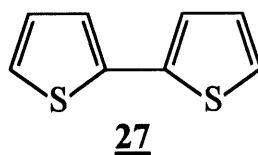
Tableau 4. Conditions de synthèse de 1a selon la méthode de Kumada (16)¹.

Essai	Nombre de mmol de <u>16</u>	Nombre d'équivalents de <u>23</u> / <u>16</u>	% mol. NiCl ₂ (dppp)/ <u>16</u>	Temps de réaction (h)	Rendement en produit <u>1a</u> (%) ²
1	2,6	3,5	2,2	16,5	4
2	3,2	3,9	5,2	20	19
3	6,4	3,2	5,1	20	7

¹ Dans le THF au reflux.

² Rendement en produit isolé.

Les rendements en monomère 1a isolé sont faibles quelle que soit l'échelle de la réaction. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a également un couplage du réactif de Grignard 23 avec le 2-bromothiophène (22) (réaction de Würtz) pour former le bithiophène (27) isolé et identifié par RMN ¹H et CPG-SM. Cette réaction parasite est due à la présence de particules de cuivre au sein du magnésium commercial et entraîne un appauvrissement en organomagnésien 23 lors de l'étape de la préparation du réactif de Grignard.



Les autres raisons des faibles rendements obtenus seraient : (i) la formation d'une forte émulsion lors du traitement du milieu réactionnel, (ii) la perte de produit lors de la purification sur gel de silice et (iii) la faible solubilité du monomère 1a dans les solvants organiques usuels.

Selon la procédure de Suzuki (17)

Le couplage de thiophènes avec la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) peut également être effectué par la méthode de Suzuki. Ce couplage nécessite un catalyseur appartenant au groupe VIII des métaux de transition, particulièrement le Pd (0 ou II), et une base. Nous avons testé ce couplage en espérant obtenir de meilleurs rendements mais aussi parce qu'il fait intervenir des acides organoboroniques qui sont, d'un point de vue environnemental, moins toxiques que les organométalliques. Le schéma 10 décrit la synthèse du monomère **1a** par le couplage de Suzuki.

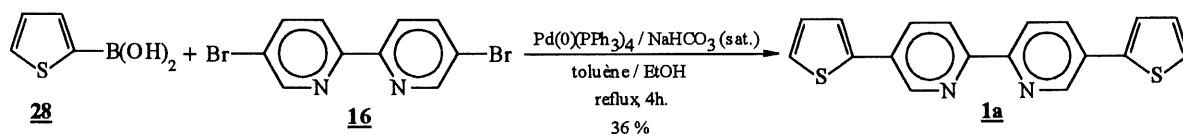


Schéma 10

Suzuki (17) a suggéré un cycle catalytique pour le couplage d'espèces organoboroniques avec des halogénures organiques qui est semblable à celui qui implique les espèces organomagnésiennes (figure 4). La principale différence se situe à la suite de la première addition oxydante, où il y a un déplacement de l'halogénure avec la base pour former un intermédiaire alkoxyde ou hydroxyde avec le palladium (figure 5). Cet intermédiaire hydroxyde-palladium est beaucoup plus réactif que l'intermédiaire halogénure-nickel puisque la polarité de la liaison Pd-O est plus importante que celle de la liaison Ni-Br ce qui facilite l'étape de transmétalement. Ainsi au tableau 5, nous sommes en mesure de constater que les rendements pour la formation du monomère **1a** par le couplage de l'acide 2-thiophèneboronique (**28**) avec la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**), sont légèrement améliorés par rapport à ceux obtenus selon le couplage de Kumada.

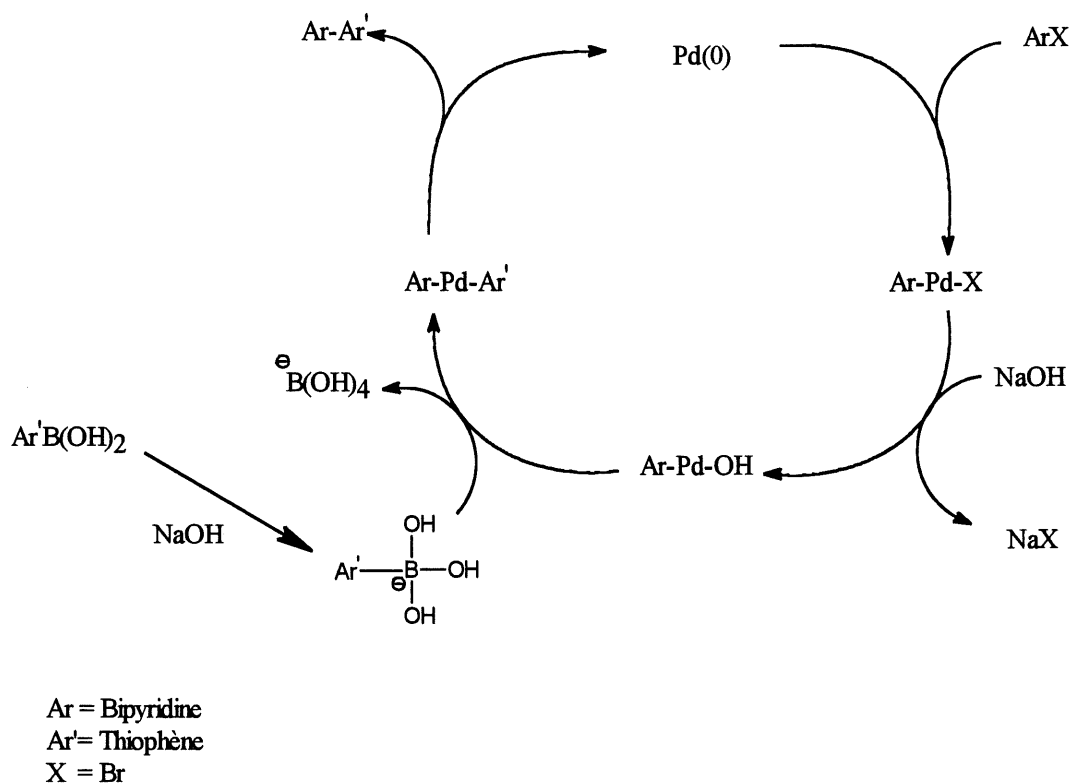


Figure 5. Cycle catalytique de la procédure de Suzuki (17).

Tableau 5. Conditions de synthèse de **1a** selon la méthode de Suzuki (17)¹.

Essai	Nombre de mmol de 16	Nombre d'équivalents de 28 / 16	% mol. catalyseur/ 16	Temps de réaction (h)	Rendement en produit 1a (%) ²
1	2,41	3	10	3,75	22
2	4,81	3	10	4	36
3	7,93	3	10	5	25
4 ³	0,32	2,5	8	1	14

¹ Dans le toluène/NaHCO₃ aqueux (sat.).

² Rendement en produit isolé.

³ Dans le DMF/K₂CO₃ aqueux (sat.).

Nous avons remarqué que pour ce type de réaction, nous obtenions très peu de bithiophène (**27**) (< 3 %, CPG) et que la durée de la réaction est considérablement moindre que celle des couplages de Kumada. Néanmoins, nous avons toujours de la difficulté à isoler le monomère **1a** car il est peu soluble dans les solvants organiques courants. Lorsqu'on utilise un solvant aprotique et une base plus forte que le bicarbonate de sodium, nous ne retrouvons plus de bithiophène (**27**) dans le mélange réactionnel (essai 4) et une simple recristallisation avec le CH_2Cl_2 suffit pour séparer les produits (essai 4). Nous n'avons pas étudié le couplage selon la méthode de Stille puisque nous avons suffisamment de produit **1a** pour effectuer nos études électrochimiques subséquentes.

3.3 Synthèse de la 5,5'-bis-(3-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1b**)

Devant la faible solubilité du monomère **1a** dans les solvants organiques usuels, nous avons alors décidé de préparer le monomère **1b** (schéma 1) qui devrait être plus soluble que le monomère **1a** à cause de la présence des groupements méthyles.

Selon la procédure de Kumada (16)

Le couplage de la bipyridine **16** avec le bromure de 3-méthylthiényl-2-ylmagnésium (**30**) en employant une quantité catalytique de complexe au nickel (II) a été réalisé à la température ambiante dans le THF anhydre, sous atmosphère d'argon. Le monomère **1b** a été isolé avec des rendements de 1 à 10 % après chromatographie (tableau 6, essais 1 à 3).

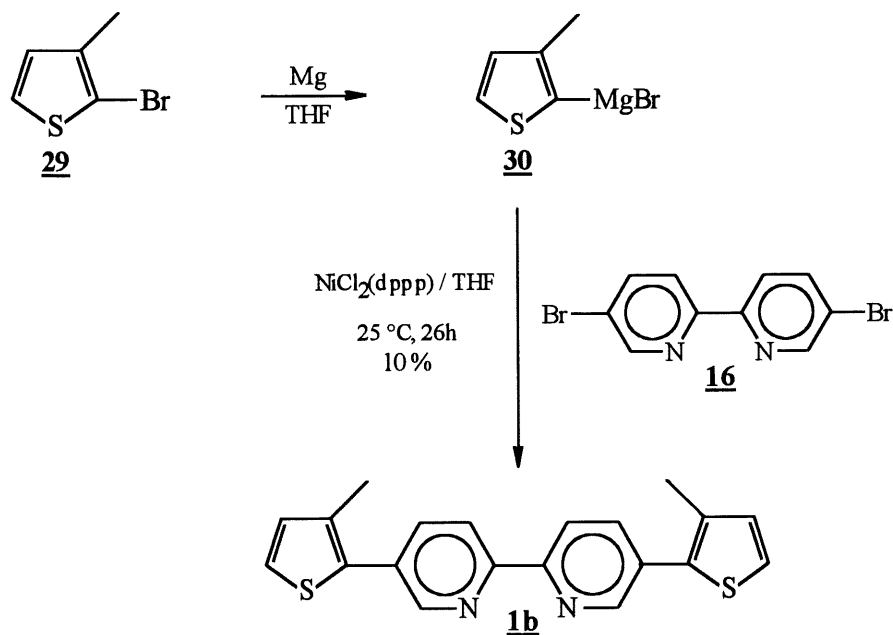


Tableau 6. Conditions de synthèse de 1b selon la méthode de Kumada (16)¹.

Essai	Nombre de mmol de <u>16</u>	Nombre d'équivalents de <u>30</u>	% mol. $\text{NiCl}_2(\text{dppp})/\text{16}$	Temps de réaction (h)	Rendement en produit <u>1b</u> (%) ²
1	1,52	2,4	5	63	9
2	4,77	4	8	26	10
3	11,2	3,3	5	72	1
4 ³	0,95	3	5	52	38 ⁴

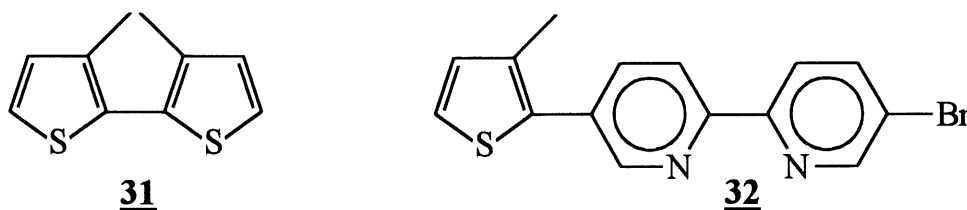
¹ Dans le DMF à 25°C.

² Rendement en produit isolé.

³ Dans le THF à reflux.

⁴ Rendement brut.

Dans ces quatre essais du tableau 6, le 3,3'-diméthyl-2,2'-bithiophène (**31**) est le produit majoritaire. Sa formation est analogue à la formation du bithiophène (**27**) décrite au paragraphe 1.2 (réaction de Würtz). La séparation des produits sur gel de silice, toujours difficile, a permis d'isoler et d'identifier aussi le produit **32** résultant du monocouplage de **30** avec la bipyridine **16**.



La méthode de Kumada nous a permis encore une fois d'obtenir le monomère mais les rendements et la purification doivent être optimisés. Cependant, les sous-produits **31** et **32** pourraient être réutilisés soit pour fabriquer à nouveau du monomère **1b** ou de synthétiser tout simplement un nouveau monomère comportant deux unités thiophéniques de chaque côté de la bipyridine **16**. Ainsi, en faisant réagir un équivalent de magnésien **30** avec le sous-produit **32**, nous pourrions obtenir le monomère **1b** (schéma 12). De plus, si nous greffions sélectivement un atome de brome en α de l'atome de soufre du dimère **31** pour former le dimère monobromé correspondant (**33**), nous pourrions le coupler avec la bipyridine **16** pour conduire à un nouveau monomère (**34**) (schéma 12). Ces réactions n'ont pas été réalisées mais elles peuvent être envisagées.

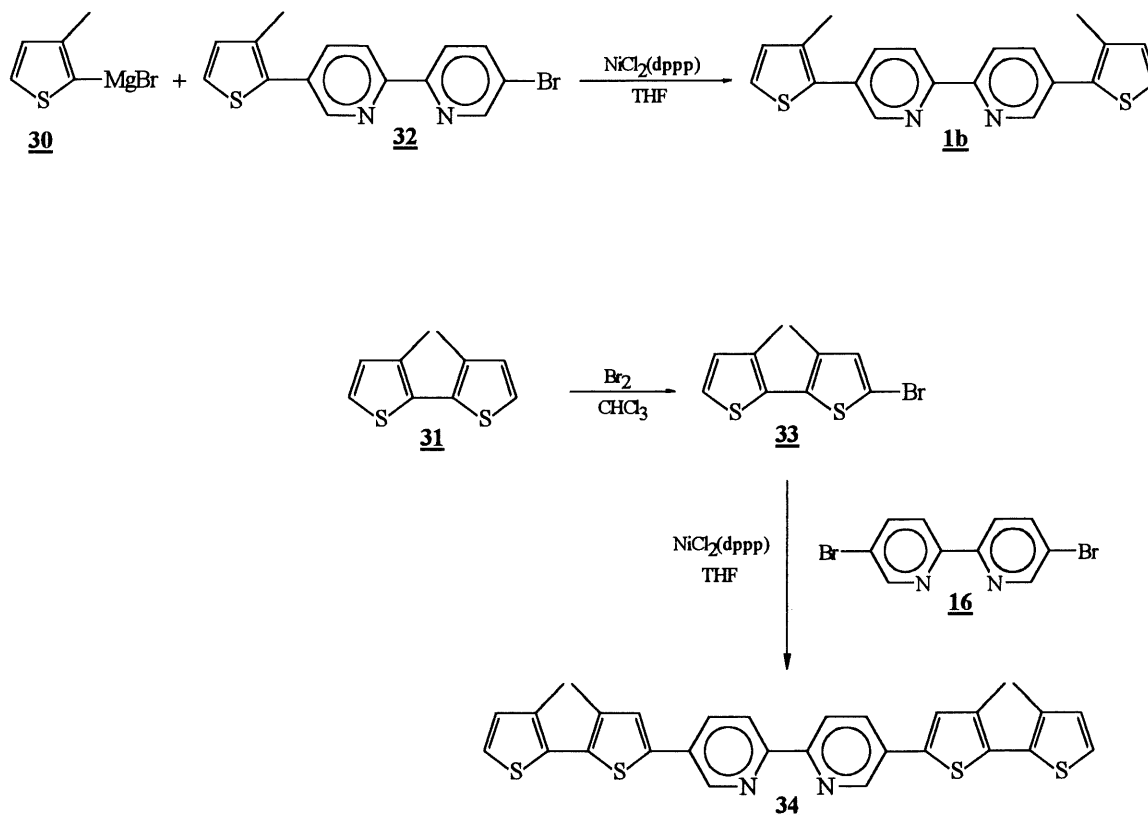


Schéma 12

Selon la méthode de Stille (18)

Nous nous sommes tournés vers la procédure de Stille, impliquant un réactif d'organoétain, pour essayer d'augmenter le rendement du monomère **1b**. Le 2-(tri-*n*-butylstannio)-3-méthylthiophène (**35**) n'étant pas disponible commercialement, nous avons tenté de le synthétiser à partir du 2-bromo-3-méthylthiophène (**29**). A notre connaissance, il existe deux méthodes de synthèse des dérivés d'étain du type **35**. La première méthode consiste à substituer directement l'atome de brome en α de l'atome de soufre du 2-bromo-3-méthylthiophène (**29**) par un groupement trialkylétain en présence d'un catalyseur au palladium (II) selon le schéma 13 (22).

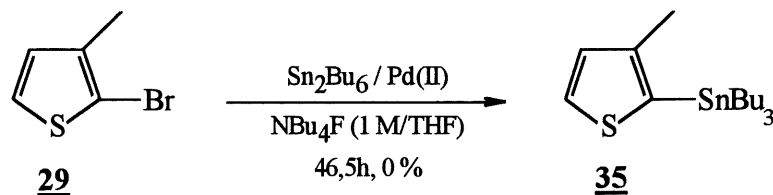


Schéma 13

Par analyse du spectre CPG-SM, on a identifié le 3-méthylthiophène mais le produit **35** n'a pas pu être détecté. Donc, l'attaque du fluorure de tétrabutylammonium a causé, en partie, la réduction de l'halogénure **29**. De plus, dans ces conditions réactionnelles, la réaction pour la formation de **35** ne fonctionne pas (Rdt=0 %). Alors, nous nous sommes tournés vers la deuxième méthode qui consiste, à partir de **29**, de passer par un intermédiaire lithien **36** pour générer le réactif d'étain **35** (schéma 14).

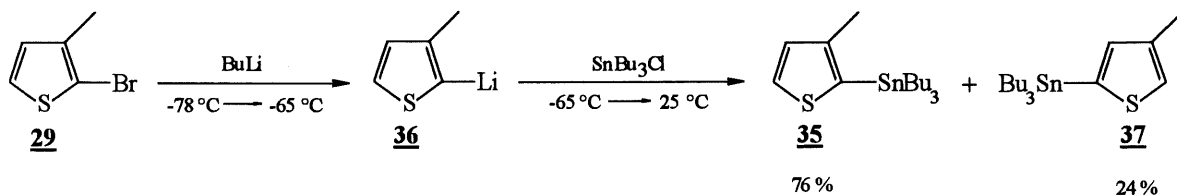


Schéma 14

Par cette méthode, nous obtenons un mélange de deux isomères dont les proportions (CPG-SM) sont de 76 % pour l'isomère 2-3 (**35**) et 24 % pour l'isomère 3-5 (**37**).

Nous avons tenté de séparer les deux isomères par chromatographie sur gel de silice mais les dérivés d'étain se dégradent sur la silice. Hitchcock *et al.* (23) ont rencontré le même problème que nous pour la purification d'un organoétain. Ils mentionnent que les hétéroaryles se

décomposent via une déprotostannylation sur la silice. Nous avons même essayer de séparer le mélange d'isomères sur silice, en saturant le solvant d'élution avec de l'ammoniac, mais nous n'avons pas récupéré le produit attendu. Le traitement de la silice avec de la triéthylamine pourrait être envisagé puisqu'on peut s'attendre à un "effet de cage à protons" induit par la triéthylamine. Cependant, cette alternative n'a pas pu être étudiée. Néanmoins, nous avons décidé de coupler le mélange d'isomères **35** et **37** avec la dibromobipyridine **16** et, ensuite, de séparer les monomères puisqu'ils ne se dégradent pas sur la silice (schéma 15).

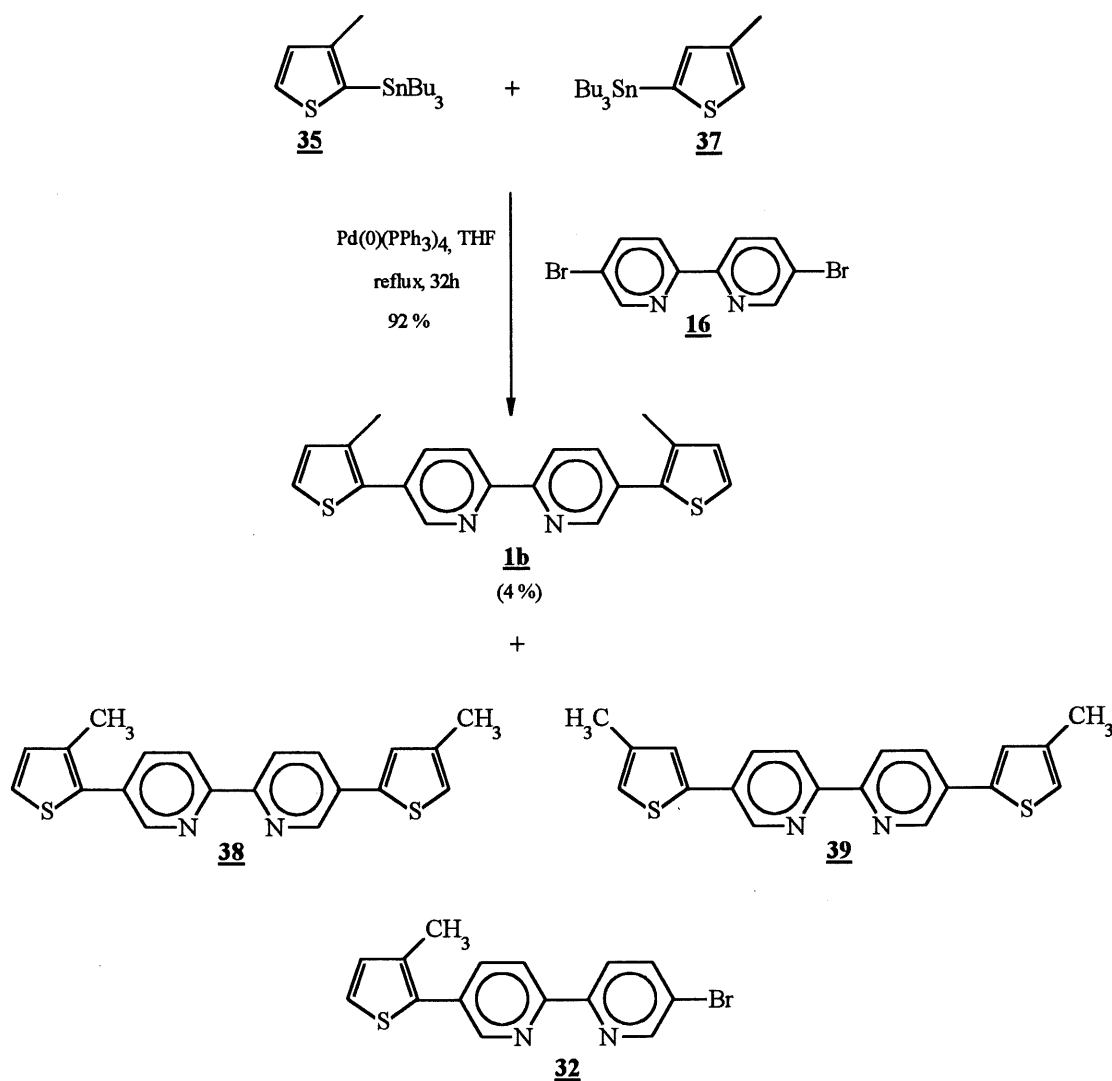


Schéma 15

Nous avons obtenu 92 % en produit brut (mélange de monomères **1b**, **38** et **39** et de produit de monocouplage **32**). La purification sur gel de silice avec un mélange hexane/éther (7 : 1) n'a permis de n'isoler que 4 % du monomère **1b**.

Les isomères **1b**, **38** et **39** sont polaires et leurs coefficients de rétention sont très près l'un de l'autre, d'où la difficulté de les séparer. Nous avons également constaté par CPG-SM, la formation du produit **32** résultant de la réaction de monocouplage de **35** (ou **37**) avec la bipyridine **16**.

Donc, on peut conclure que la procédure de Kumada permet d'obtenir une certaine quantité de monomère **1b** et que celle-ci pourrait être plus élevée si la purification pouvait être optimisée. De plus, cette méthode conduit au seul monomère **1b**, ce qui n'est pas le cas pour la méthode de Stille. Finalement, à cause de la présence d'un groupement méthyle sur chacun des noyaux thiophéniques, le monomère **1b** est légèrement plus soluble que le monomère **1a** dans les solvants tels que le chloroforme ou le THF. Nous pouvons ajouter aussi que l'incorporation d'un groupement alkyle donneur d'électrons permettra d'abaisser le potentiel d'oxydation du monomère **1b** par rapport à celui du monomère **1a**.

3.4 Synthèse de la 5,5'-bis-(4-méthylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1b'**)

Selon la méthode de Suzuki (17)

Comme nous l'avons mentionné ci-haut, le couplage selon la méthode de Suzuki implique des réactifs organoboroniques. Etant donné que l'acide 3-méthylthiophén-2-ylboronique(**41**) n'est pas disponible commercialement, nous avons essayé de le synthétiser et ensuite de le coupler avec la dibromobipyridine **16** pour former le monomère **1b** en espérant d'obtenir un meilleur rendement en **1b** par cette méthode (24). A partir de l'halogénure **29**, nous avons fait le dérivé lithien **40** par échange avec le butyllithium puis, par traitement avec le triméthylborate suivi

d'une hydrolyse, nous avons obtenu le mélange des acides boroniques **41** et **42** correspondants (schéma 16). Les résultats obtenus lors de la préparation des acides boroniques **41** et **42** sous diverses conditions expérimentales sont consignés dans le tableau 7.

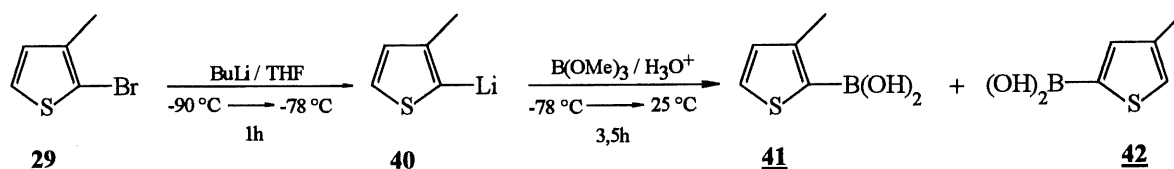


Schéma 16

Tableau 7. Conditions de synthèse des acides boroniques **41** et **42**.¹

Essai	Nombre de mmol de 29	Nombre d'équivalents de BuLi ²	Nombre d'équivalents de B(OMe) ₃	Temps de réaction (h)	Rendement en produits 41 et 42 ³ (41/42) ⁴ (%)
1	45,2	1,4	1,2	5,5	64,5 (10)
2	16,9	1,2	1,1	4,5	49,2 (18)
3	11,3	1,2	1,1	4,5	89,2 ⁵ (0)

¹ Voir schéma 16.

² Non titré.

³ Rendement brut.

⁴ Proportion déterminée par CPG (analyse qualitative).

⁵ Rendement en produit **42** isolé.

Au départ, nous nous attendions à obtenir l'acide 3-méthylthiophén-2-ylboronique (**41**) en substituant le lithium par la fonction boronique mais, l'analyse par la RMN ¹H du produit final a révélé que le groupement boronique ne s'est pas incorporé uniquement à la position 2 (**41**) mais aussi à la position 5 (**42**). Nous avons obtenu les deux isomères **41** et **42** pour les essais 1 et 2.

La proportion de l'isomère **42** est beaucoup plus importante que celle de l'isomère **41**. Dans l'essai 3, seul l'isomère **42** a été obtenu. Hörnfeldt et Gronowitz (24) ont reporté des résultats similaires aux nôtres en essayant de synthétiser le même acide boronique à partir du 3-méthylthiophène. L'examen des spectres RMN ^1H leur a permis d'identifier la structure et la proportion de chacun des deux isomères qu'ils ont obtenus. Ils mentionnent que la proportion de l'acide 3-méthylthiophén-2-ylboronique(**41**) était de 17 % et celle de l'acide 5-méthylthiophén-3-ylboronique (**42**) était de 83 %. Les essais 1 et 2 démontrent que la réaction n'est pas reproductible et peu importe l'échelle de réaction, l'isomère désiré **41** est toujours minoritaire.

Dans la perspective de synthétiser un nouveau monomère (**1b'**) où le groupement méthyle serait en une position différente de celui du monomère **1b**, nous avons tenté de coupler l'acide 3-méthylthiophén-5-ylboronique (**42**) avec la bipyridine **16** (schéma 17).

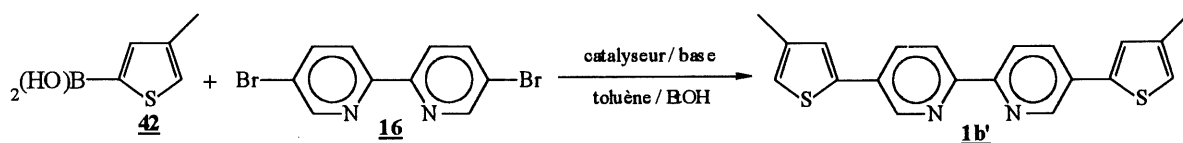


Schéma 17

Le rendement en produit brut était de 69 % et ce dernier contenait de la dibromobipyridine **16** et du 4,4'-diméthyl-2,2'-bithiophène selon la CPG-SM. Le monomère **1b'** n'a pu être détecté en CPG-SM à cause de sa masse molaire trop élevée. L'analyse du produit brut par RMN ^1H n'a pas permis de doser les quantités relatives des composantes du mélange ni même d'identifier clairement la présence du monomère **1b'** à cause du recouvrement des signaux dus aux divers composés. En CCM, on a pu vérifier qu'il y avait un produit absorbant fortement les rayons UV et un produit ayant le même R_f que celui du monomère **1b**. Le produit est probablement le monomère **1b'** mais une séparation chromatographique sur gel de silice n'a pas permis de l'isoler. Dans un autre essai, nous avons utilisé le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et K_2CO_3 comme

base et d'après la CCM, le produit brut ne contient plus de produit de départ, ce qui suggère une réaction de couplage plus efficace. Ceci pourrait s'expliquer par la formation de $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_2$ à partir de $\text{Pd}(\text{II})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ qui serait plus réactif que $\text{Pd}(0)(\text{PPh}_3)_4$ (25).

3.5 Synthèse de la 5,5'-bis-(3-méthoxythiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1c**)

Selon la procédure de Kumada (16)

Dans l'optique de synthétiser un monomère à la fois assez soluble et facile à oxyder, nous avons choisi de coupler un dérivé métallique du 3-méthoxythiophène (**43**) avec la dibromobipyridine **16**.

Nous avons essayé, dans un premier temps, d'effectuer la bromation du 3-méthoxythiophène (**43**) dans le chloroforme pour préparer le 2-bromo-3-méthoxythiophène (**44**) correspondant (schéma 18). Les résultats sont présentés au tableau 8.

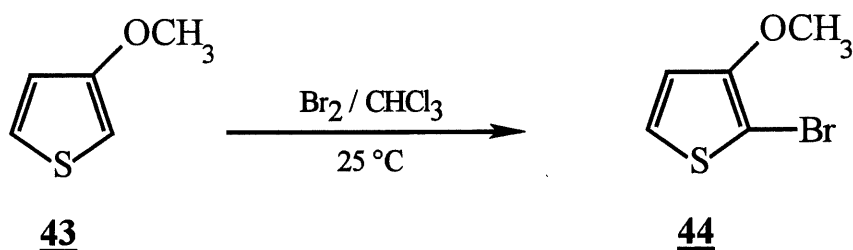


Schéma 18

Tableau 8. Tentatives de synthèse du 2-bromo-3-méthoxythiophène 44¹.

Essai	Nombre d'équivalents de <u>Br₂/43</u>	Température (°C)	Temps de réaction (h)	Remarque
1	1	25	5	Polymère
2	1	25	7	Polymère
3	1	25	5	Polymère
4 ²	1	25	42,5 ³	Polymère

¹ Dans CHCl₃ à 25°C.

² 1 équivalent de Et₃N.

³ Addition lente de Br₂ avec la pompe-seringue.

Dans tous les essais, le produit final est un polymère qui ne fut pas caractérisé. En suivant la réaction par CPG-SM, on a détecté un seul pic correspondant a un bromométhylthiophène qui pourrait être le produit désiré 44. Cependant 44 ne devrait pas polymériser facilement, pas plus que le thiophène lui-même.

Nous proposons la formation d'un dibromothiophène (46a ou 46b) provenant de l'addition de Br₂ au 3-méthoxythiophène (43) selon le schéma 19. Dans l'injecteur, 46 perdrait une molécule d'acide bromhydrique pour donner 44. Au schéma 19, nous proposons également un mécanisme de polymérisation. Le polymère 47 pourrait être oxydé en 48 à l'air.

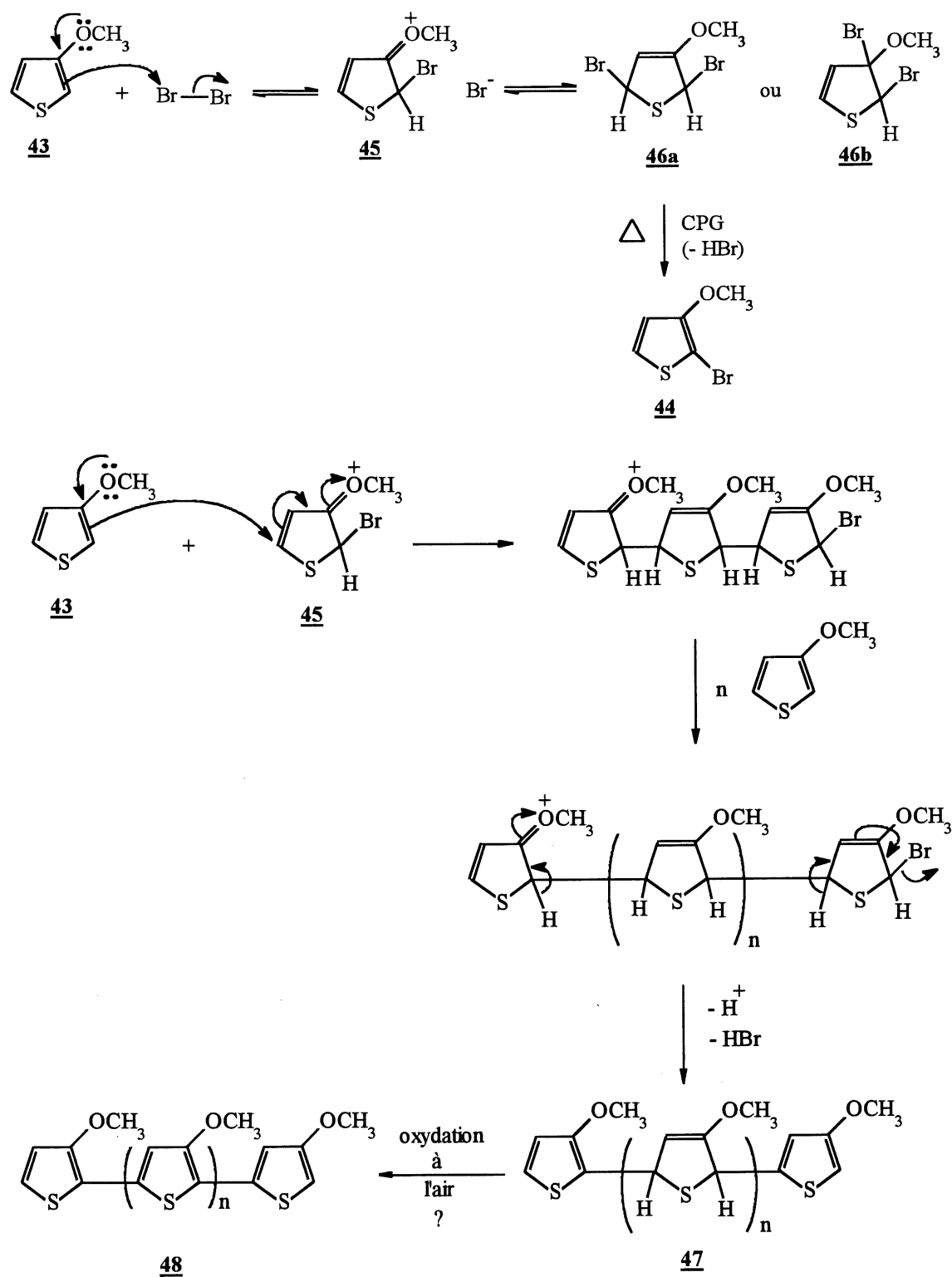


Schéma 19

Devant ces résultats, nous avons tenté de bromer le 3-méthoxythiophène (**43**) par une autre méthode (26). Le schéma 20 représente la bromation du 3-méthoxythiophène (**43**) avec un équivalent de N-bromosuccinimide dans l'acide acétique glacial. L'analyse CPG-SM du mélange réactionnel en fin de réaction (après quelques minutes) ne montre que la présence d'un monobromothiophène qui pourrait être **44**. Mais au cours du traitement, il y a également polymérisation. Le précurseur du produit **44** serait l'intermédiaire **49** qui perdrait une molécule d'acide acétique dans l'injecteur du CPG (schéma 20). La réaction de polymérisation serait tout à fait analogue à celle décrite au schéma 19 en supposant un équilibre entre **43**, **45** et **49**.

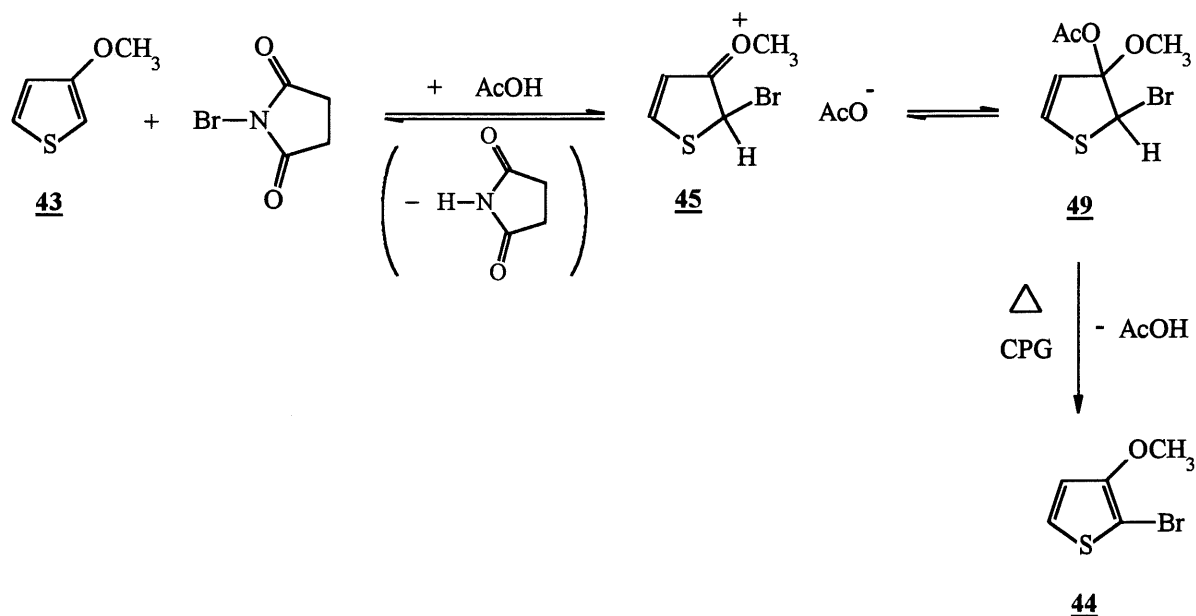


Schéma 20

Donc, on peut conclure qu'à partir de trois différentes méthodes de bromation du 3-méthoxythiophène (**43**), nous arrivons au même résultat final, soit un produit de polymérisation qu'on suppose être le polymère **48**. De par ces résultats, nous ne pouvons pas synthétiser le monomère **1c** via la méthode de Kumada qui implique un halogénure d'aryle lors de la réaction de couplage.

Selon la procédure de Stille (18)

Pour arriver à synthétiser le monomère **1c**, nous avons procédé selon la méthode de Stille. Tout d'abord, nous devons synthétiser l'organoétain à partir du 3-méthoxythiophène (**43**) pour ensuite le coupler avec la dibromobipyridine **16**. Par métallation, nous formons l'intermédiaire lithien **50** à partir du 3-méthoxythiophène (**43**) et du butyllithium puis, on additionne le chlorure de tributylétain (SnBu_3Cl) pour générer un mélange des organoétains **51** et **52** (schéma 21) selon le spectre RMN ^1H et l'analyse CPG-SM.

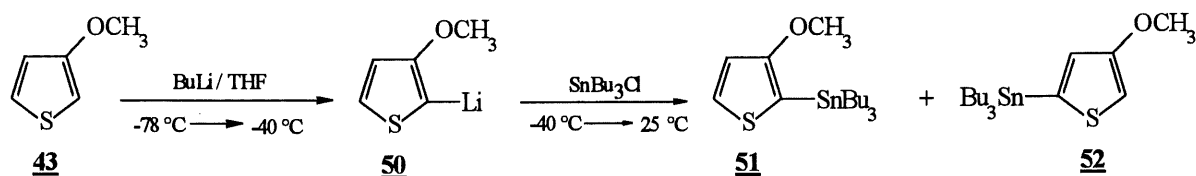


Schéma 21

Nous avons regroupé les données expérimentales obtenues lors de la synthèse des organoétains **51** et **52** au tableau 9.

Tableau 9. Préparation des organoétains **51** et **52** selon Stille (18)¹.

Essai	Nombre d'équivalents de $\text{BuLi}/\text{43}^2$	Nombre d'équivalents de $\text{SnBu}_3/\text{43}$	Temps de réaction (h)	Rendement en produit 51 et 52 ³ (51/52) (%) ⁴
1	1	1	20,5	90 (21)
2	1	1	3,5	95 (52)

¹ Voir schéma 21.

² BuLi titré (26) : concentration variant de 0,7 à 1,6 M/hexane.

³ Rendement brut.

⁴ Proportions relatives déterminées en CPG-SM (analyse qualitative).

Selon les essais 1 et 2, il semble que le temps de réaction influence le rapport 51/52 mais cette influence n'est pas clairement établie. La plus forte proportion de 51 a été obtenue lorsque nous avons ajouté le BuLi à -78°C (essai 2). La purification du mélange des isomères 51 et 52 sur gel de silice n'a pu être effectuée à cause de la décomposition des organoétains même en saturant le solvant d'élution en ammoniac (voir paragraphe 1.3, procédure de Stille). Nous avons donc couplé le mélange d'organoétains 51 et 52 avec la dibromobipyridine 16. Les conditions expérimentales des deux essais sont résumées au tableau 10. Le produit brut contenait un mélange du produit de monocouplage 53 et des monomères 1c, 54 et 55 (schéma 22) duquel seul le produit 53 et le monomère 1c ont pu être séparés par chromatographie. Seul le rendement en monomère 1c est rapporté au tableau 10. Le rendement est faible à cause de la difficulté de séparer les monomères qui ont des R_f voisins. La réaction du produit de monocouplage 53 avec le mélange d'organoétains 51 et 52 aurait probablement donné un mélange du monomère 1c et de son isomère 55, mais cette réaction n'a pas été essayée.

Tableau 10. Réaction du mélange d'organoétains 51 et 52 avec la dibromobipyridine 16 (méthode de Stille) (18)¹.

Essai	Nombre de mmol de <u>16</u>	Rapport molaire <u>51+52/16</u>	% Mol. de Pd(0) vs <u>16</u>	Temps de réaction (h)	Rendement en produit <u>1c</u> (%)
1	0,47	2,2	5	30	7
2	2,93	2,2	5	87	1
3 ²	4,79	3	8	18	1
4 ³	1,60	2,2	10	47	4

¹ Dans le THF anhydre à reflux.

² Dans le THF à température ambiante.

³ Dans le DMF anhydre à 120°C.

Nous avons remarqué que, dans le DMF à reflux (essai 4), il y a eu disparition complète des réactifs (**16**, **51** et **52**) à cause sans doute des conditions de réaction plus rigoureuses. Le mécanisme de la réaction de Stille est essentiellement le même que celui de la réaction de Suzuki, à la différence près que ce n'est plus un acide organoboronique mais un organoétain qui prend place dans l'étape de la transmétallation (voir figure 5).

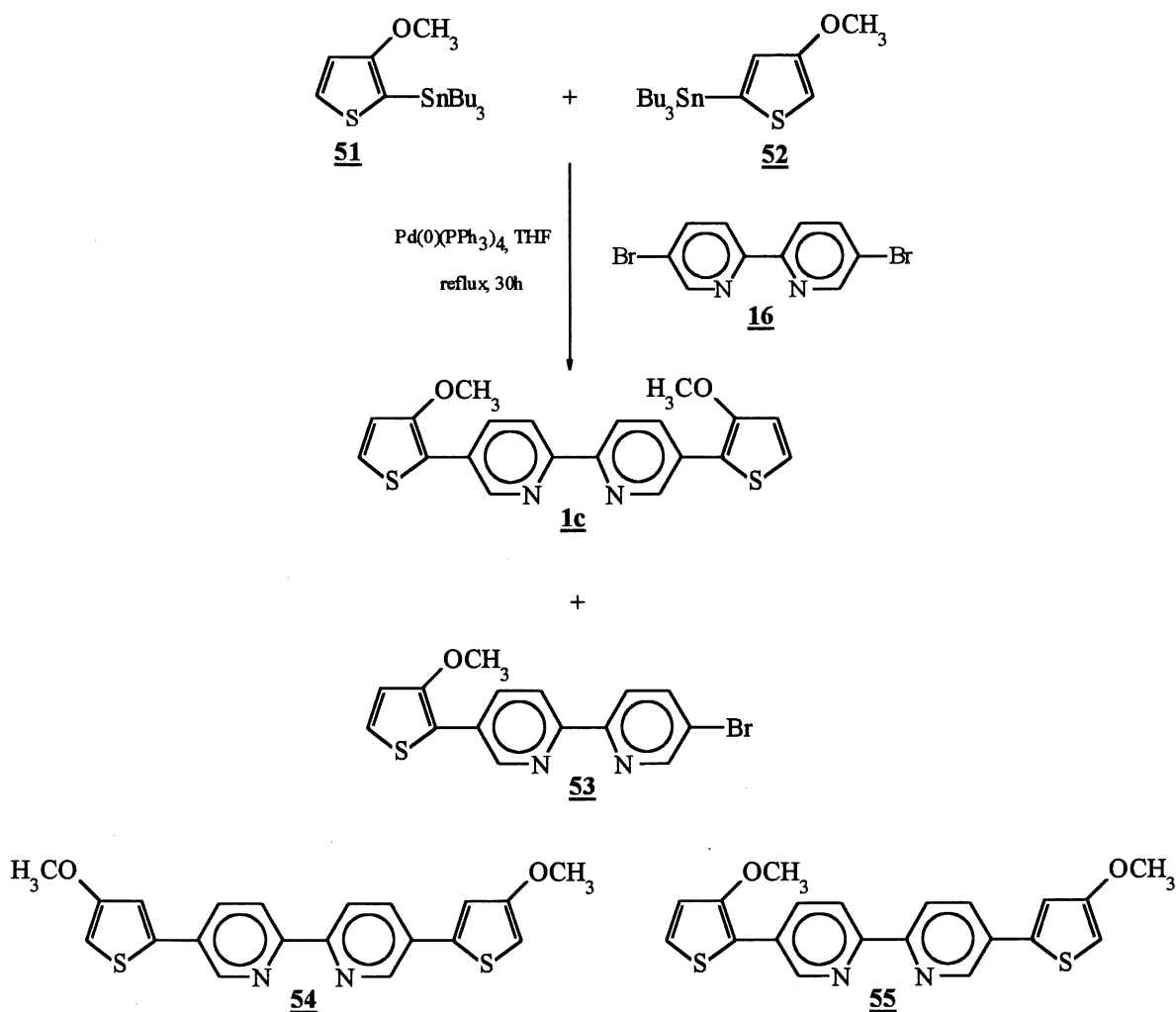


Schéma 22

Un groupement donneur tel qu'un groupement méthoxy en position 3 du noyau thiophénique devrait faciliter davantage l'oxydation qu'un groupement méthyle. Nous verrons au chapitre 4

que le monomère **1c** est effectivement un peu plus facile à oxyder que le monomère **1b**. Malheureusement, le monomère **1c** n'est pas plus soluble dans les solvants organiques usuels (CH₃Cl, DMF, etc.) que les monomères **1a** et **1b**.

Lors de la purification chromatographique du produit brut de l'essai 3 du tableau 10, nous avons isolé, à notre grande surprise, étant donné la dégradation des organoétains sur la silice, le 5-(tri-n-butylstannio)-3-méthoxythiophène **52**. Ce réactif substitué en position 5 par la fonction tributylétain offre la possibilité de synthétiser de façon univoque, via la procédure de Stille, le monomère **54** (schéma 23) et aussi d'étudier l'effet de la position du groupement méthoxy sur le potentiel d'oxydation et sur l'électropolymérisation. Nous avons donc effectué le couplage de Stille (18) entre l'organoétain **52** et la dibromobipyridine **16**. Nous avons utilisé les conditions de réaction de l'essai 4 du tableau 10 (DMF à reflux). Après séparation sur gel de silice, nous obtenons le monomère **1c** et non pas le monomère **54** attendu d'après l'analyse du spectre RMN ¹H. Ce résultat démontre qu'il se produit une isomérisation de l'organoétain dans les conditions réactionnelles souvent utilisées. Cette isomérisation a été mise en évidence en chauffant l'organoétain **52** dans le DMF à 120°C pendant 18 heures. Le spectre RMN ¹H montrait qu'effectivement il y avait eu isomérisation de **52** en **51** à 90% environ.

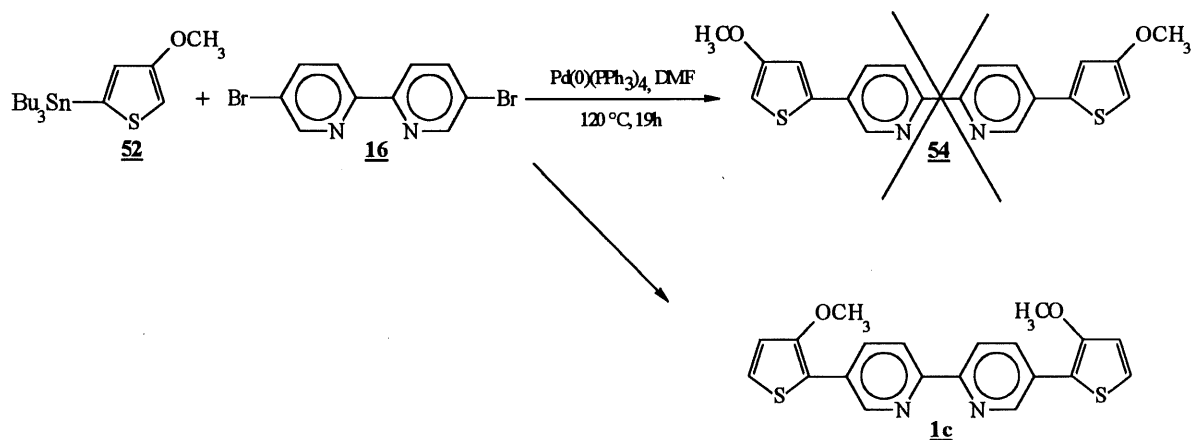


Schéma 23

3.6 Synthèse de la 5,5'-bis-(3-octylthiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine (**1d**)

Selon la méthode de Stille (18) : tentative infructueuse

Dans la perspective d'obtenir un monomère qui sera davantage plus soluble que les monomères **1a-1c** et facilement oxydable, nous avons tenté de greffer le 3-octylthiophène (**56**) à la dibromobipyridine **16**. Pour y arriver, nous avons effectué la bromation du 3-octylthiophène (**56**) (synthétisé au laboratoire du Pr. Lemaire) avec un équivalent de brome moléculaire et avons obtenu, selon l'analyse qualitative par CPG, 80 % de 2-bromo-3-octylthiophène (**57**), 8 % de 2,5-dibromo-3-octylthiophène (**58**) et 12 % de substrat de départ (schéma 24). Le dérivé monobromé **57** a été obtenu pur par distillation fractionnée avec un rendement de 45 %.

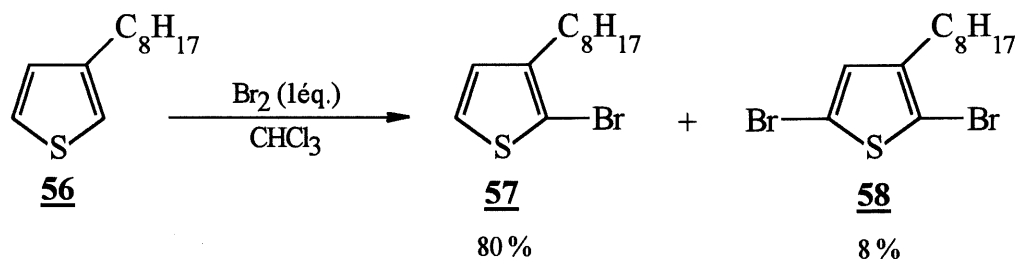


Schéma 24

Dans un deuxième temps, nous avons fait réagir du butyllithium avec le 2-bromo-3-octylthiophène (**57**) pour former le lithien **59** qui, par l'addition du chlorure de tributylétain, a conduit au mélange du 3-octylthiophène **56** et de l'organoétain **60** qui n'a pas été séparé (schéma 25). L'analyse qualitative par CPG-SM indique 23 % de **60** et 77 % de **56**. La présence du 3-octylthiophène (**56**) ne devrait pas être gênante pour le couplage de **60** avec la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) et le couplage a été effectué avec le mélange de **60** et **56** dans les conditions utilisées pour la réaction de l'organoétain **52** avec **16**.

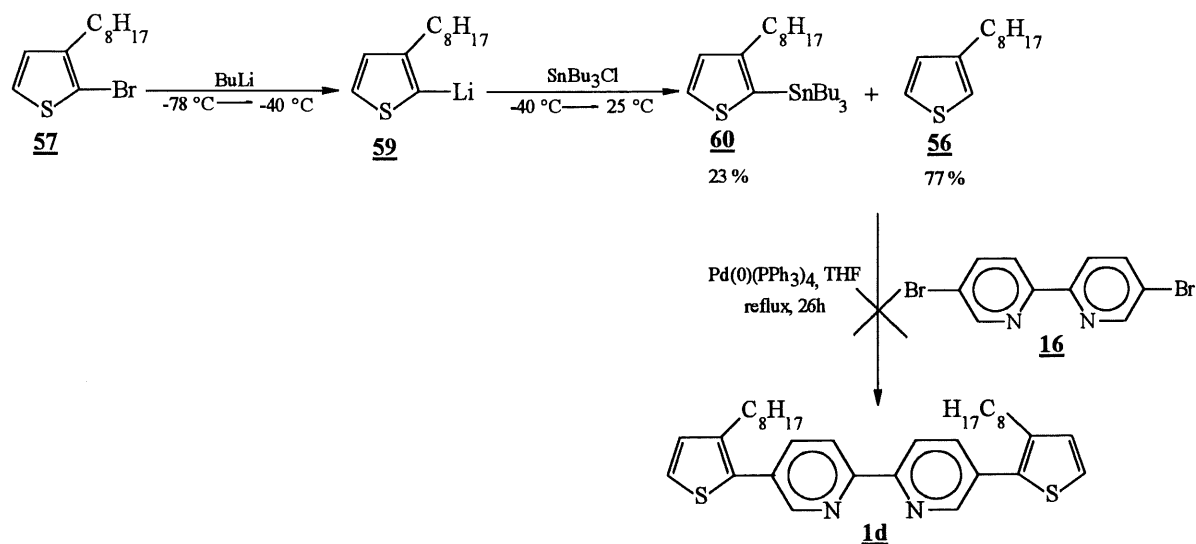


Schéma 25

La chromatographie sur couche mince a révélé qu'aucun produit de couplage n'avait été formé. Ceci a été confirmé par spectrométrie de masse à haute résolution où aucun pic correspondant à la masse du monomère **1d** n'a été détecté. Seul le pic moléculaire correspondant au produit de départ était présent. L'encombrement stérique au niveau de la fonction tributylétain créé par la chaîne octyle pourrait empêcher la réaction de l'organoétain **60** avec la dibromobipyridine **16**.

Selon la méthode de Kumada (16)

Nous avons donc procédé au couplage de Kumada impliquant un organomagnésien qui est moins encombrant qu'un organoétain. Le schéma 26 présente les étapes des conditions de la synthèse de **1d** utilisant le couplage de Kumada. On fait réagir du magnésium sec avec le 2-bromo-3-octylthiophène (**57**) pour former le magnésien **61** correspondant. L'étape suivante est le couplage de l'organomagnésien **61** avec la dibromobipyridine **16** avec l'aide d'une quantité

catalytique de Ni (II). On obtient, après séparation chromatographique 10% du monomère **1d** et 64% du 3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**62**).

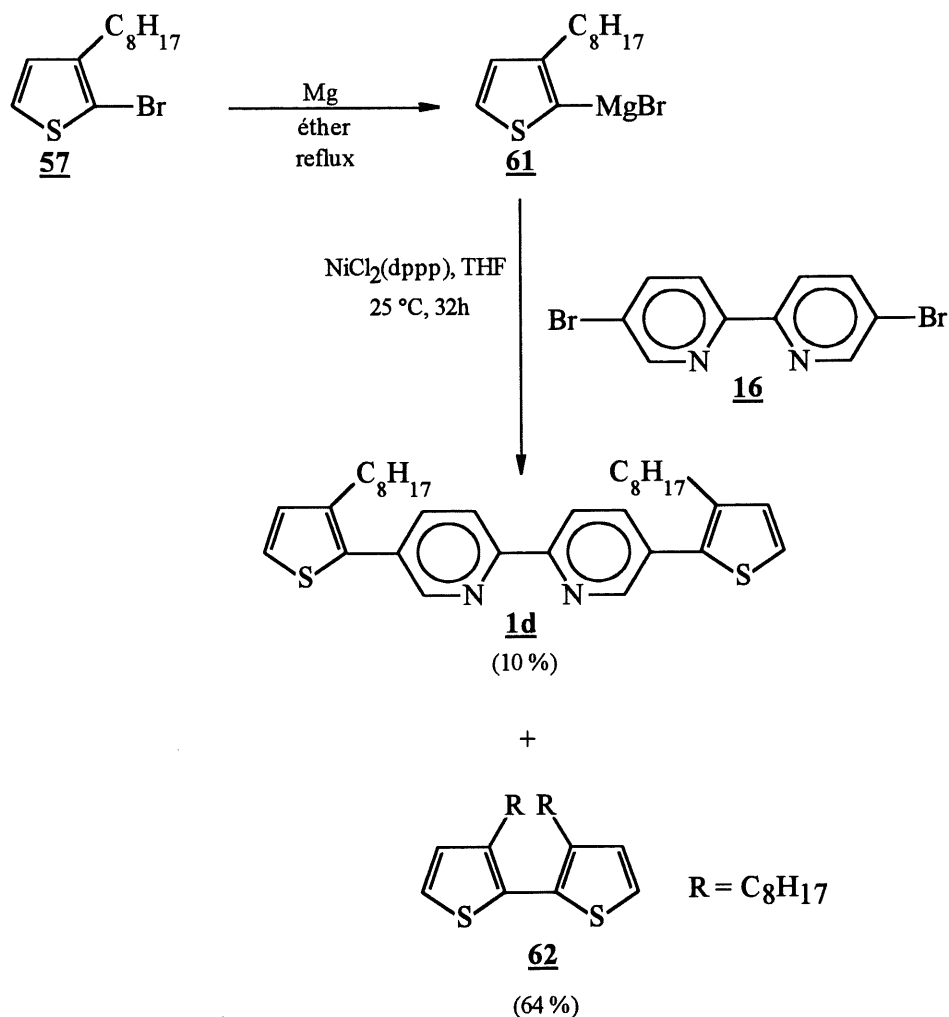


Schéma 26

Donc, nous avons réussi à synthétiser le monomère **1d** par la méthode de Kumada. Ce monomère est plus soluble que les monomères **1a**, **1b** et **1c** dans les solvants organiques usuels à cause de la chaîne octyle, ce qui devrait permettre d'effectuer l'électropolymérisation dans des conditions normales, c'est-à-dire à des concentrations assez élevées.

3.7 Conclusion

La synthèse du monomère **1a** (noyaux thiophéniques non substitués) a été réalisée selon la méthode de Kumada et la méthode de Suzuki. La première permet de n'obtenir qu'un seul isomère, ce qui facilite la purification du produit. Cependant, la deuxième méthode donne des rendements plus élevés si la réaction de couplage est effectuée dans le DMF à reflux en présence d'une base forte. Il y a alors peu de sous-produits formés et la séparation est relativement facile. Nous n'avons pas tenté la synthèse du monomère **1a** selon la procédure de Stille puisque nous disposions d'une quantité suffisante de monomère **1a** pour poursuivre nos études de complexation et d'électropolymérisation.

Le monomère **1b** (substituant méthyle en position 3 des noyaux thiophéniques) a été obtenu par les méthodes de Kumada et de Stille. La méthode de Kumada s'est avérée plus efficace pour l'obtention de **1b** étant donné que seul l'organomagnésien **30** a été formé à partir du 2-bromo-3-méthylthiophène (**29**) tandis qu'un mélange des organoétains **35** et **37** ont été obtenus dans le cas de la méthode de Stille. Quant à la méthode de Suzuki, elle n'a pas permis d'obtenir l'acide 3-méthylthiophén-2-ylboronique (**41**) pur. Des essais ont donné un mélange de **41** et son isomère le 3-méthylthiophén-5-ylboronique (**42**) où l'isomère **42** prédominait. Un troisième essai a permis d'obtenir l'isomère **42** pur qui n'a pas donné de réaction avec la dibromobipyridine **16**.

La méthode de Stille a permis de synthétiser le monomère **1c** (substituant méthoxy à la position 3 des noyaux thiophéniques). La synthèse effectuée à partir du mélange des organoétains **51** et **52** et de la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**) a conduit à la formation de trois monomères isomères **1c**, **54** et **55** difficilement séparables. L'organoétain **52** a été obtenu pur mais, lors du couplage avec la dibromobipyridine **16**, il y a eu isomérisation de **52** en **51** de sorte que seul le monomère **1c** a été obtenu. La solubilité du monomère **1c** s'est avérée moins élevée que celle des monomères **1a** et **1b**. La méthode de Kumada n'a pas pu être utilisée pour la préparation de

1c parce qu'il n'a pas été possible de préparer le 2-bromo-3-méthoxythiophène (44). Toutes les tentatives de bromation du 3-méthoxythiophène ont conduit à la formation de polymères.

La synthèse du monomère 1d (substituant octyle en position 3 des noyaux thiophéniques) n'a pas été possible par la méthode de Stille. La forte interaction stérique entre le groupement tributylétain et la chaîne octyle ont empêché le couplage de 60 avec 16. Il serait intéressant d'étudier le couplage avec l'analogue triméthylétain de 60 puisque le groupement triméthylétain est plus petit que le groupement tributylétain. Par contre, la méthode de Kumada a permis d'obtenir le monomère 1d car il y a eu couplage de l'organomagnésien 61, plus petit que l'organoétain 60, avec la dibromobipyridine 16. Aucune des synthèses des monomères (1a-1d) n'a été optimisée de sorte qu'il devrait être possible d'améliorer les rendements obtenus.

CHAPITRE 4

COMPLEXATION ET CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE DES MONOMÈRES

Comme nous l'avons indiqué au premier chapitre, pour tous les monomères synthétisés, l'effet électroattracteur de l'unité bipyridine devrait être compensé par l'effet électrodonneur des unités thiophéniques, les rendant ainsi polymérisables par oxydation électrochimique. De plus, ces monomères sont solubles dans la plupart des solvants organiques (nitrobenzène, DMF, etc...), les monomères **1b** et **1d** étant les plus solubles, et devraient pouvoir complexer les cations métalliques via le noyau bipyridine. Nous avons donc étudié les propriétés complexantes des monomères synthétisés ainsi que leur électropolymérisation.

4.1 Complexation

Les propriétés complexantes du monomère **1a** ont été testées avec deux cations métalliques différents, à savoir le cobalt (II) et le palladium (II). Les complexes obtenus, **63** et **64**, sont représentés ci-dessous (figure 6). Ils ont été comparés aux complexes **65** et **66** résultant de la complexation des mêmes cations métalliques (Co (II) et Pd (II)) par la bipyridine (**67**) (figure 6).

Les complexes ont été préparés sous atmosphère inerte avec soit le chlorure de cobalt (II) ou le dimère du chlorure de bis(π -allyle palladium(II)), en quantités stoechiométriques. Les complexes ont été isolés du milieu réactionnel par filtration. Les conditions de synthèse, les cations des complexes ainsi que les rendements sont indiqués aux tableaux 11 et 12.

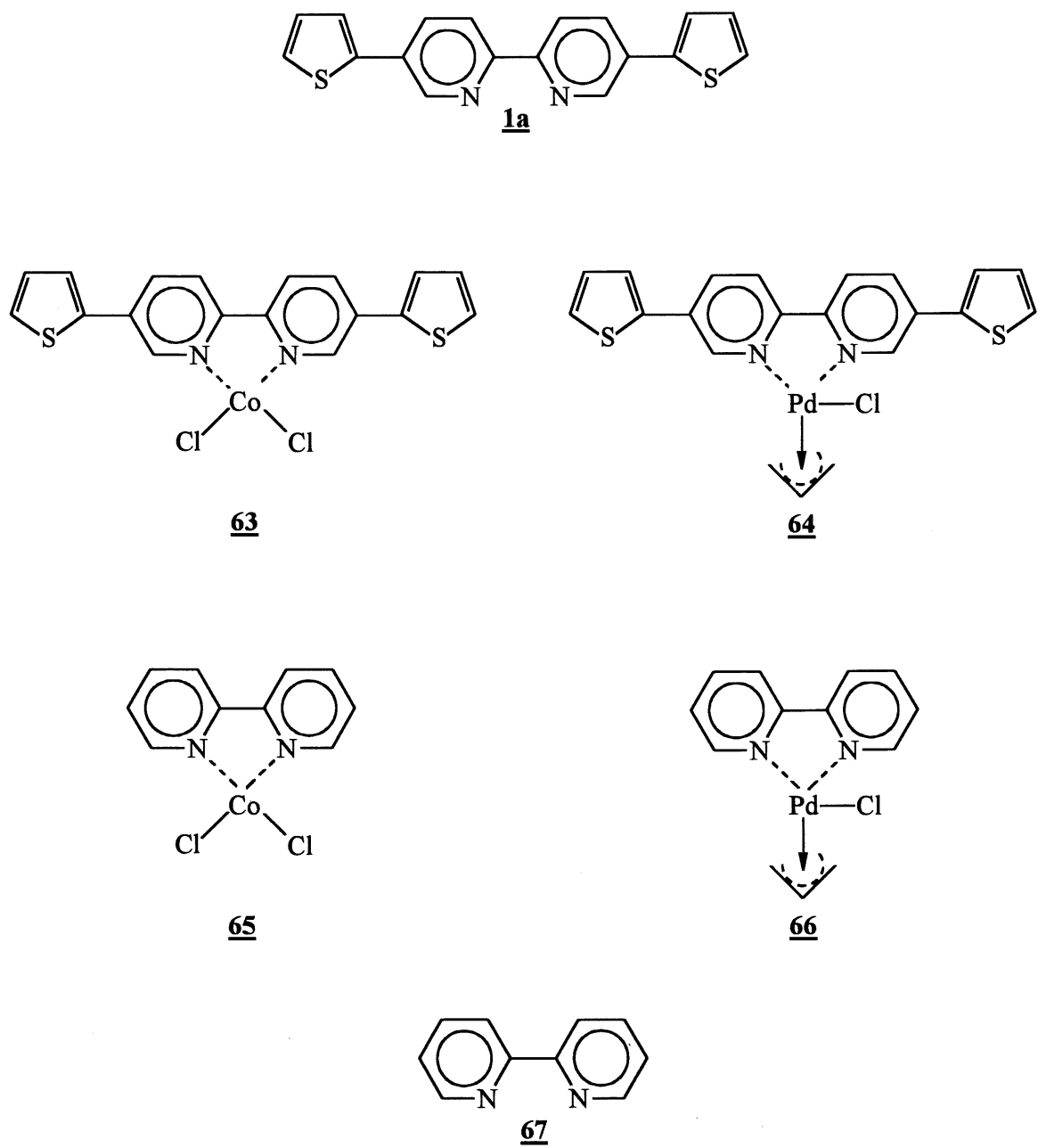


Figure 6. Complexes formés avec du Co (II) et du Pd (II) avec la 2,2'-bipyridine (67) et avec le monomère 1a.

Tableau 11. Conditions de synthèse des complexes de cobalt (II) 63 et 65.¹

Substrat	Nombre d'équivalents de Co (II)	Couleur du complexe obtenu	Rendement en complexe (%)
<u>1a</u>	1,0	vert	87
<u>67</u>	1,0	bleu-vert	87

¹ Solvant : THF anhydre ; T=25°C.

Les rendements en complexes 63 et 65 du cobalt (II) sont très bons. Le rendement en complexe 66 est excellent (99 %). Cependant, le rendement en complexe 64 (palladium (II)-bipyridine est beaucoup plus faible (39 %) (tableau 12). Nous n'avons pas repris cette expérience étant donné le coût élevé du dimère du chlorure de bis(π -allyle palladium (II)).

Tableau 12. Conditions de synthèse des complexes de palladium (II) 64 et 66.¹

Substrat	Nombre d'équivalents de Pd (II)	Couleur du complexe obtenu	Rendement en complexe (%)
<u>1a</u>	0,5	jaune	39
<u>67</u>	0,5	blanc	99

¹ Solvant : THF anhydre ; T=25°C.

Nous pouvons affirmer tout de même que l'unité bipyridine du monomère 1a complexe les cations métalliques et il n'y a aucune raison de penser que les monomères 1b, 1c et 1d ne puissent eux aussi former des complexes avec les cations métalliques.

Les complexes 63 à 66 ont été caractérisés par spectroscopie UV-VIS. Les longueurs d'onde maximales et les absorptivités molaires (coefficients d'extinction) sont reportées au tableau 13.

Tableau 13. Absorption UV-VIS des complexes 63-66.¹

Complexes	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (L* cm ⁻¹ *mol ⁻¹)
<u>63</u>	364	35771
	257	10916
<u>64</u>	387	23544
	327	13326
	265	12104
<u>65</u>	295	15492
	245	13810
<u>66</u>	305	10982
	237	22362

¹ Concentration : 1 mg dans 100 mL de CH₃CN.

Alors que les spectres des complexes 63, 65 et 66 montrent deux bandes d'absorption, le spectre du complexe 64 en montre trois. Les bandes dont l'absorptivité molaire est la plus élevée sont dues aux transitions électroniques de type $\pi \rightarrow \pi^*$ (28). Les autres bandes ne peuvent être attribuées précisément puisqu'il peut y avoir des transferts électroniques du centre métallique au site complexant ou bien des transitions du type $n \rightarrow \pi^*$ dues à la participation des doublets libres d'électrons des atomes de soufre et/ou d'azote des composés. Lorsqu'on compare les complexes 63 et 64, on remarque un léger déplacement bathochrome de la bande ayant la plus grande longueur d'onde (plus près du visible). Cet effet bathochrome (+23 nm) est probablement induit par le groupement allyle du palladium. Le même phénomène est observé pour les complexes 65 et 66 (+10 nm). Le groupement allyle possède des électrons π délocalisés qui peuvent se délocaliser sur le noyau bipyridine. Pour vérifier l'influence du greffage des noyaux thiophènes substitués ou non sur la bipyridine, nous avons comparé les spectres UV-VIS de la bipyridine 67 et des monomères 1a, 1b, 1c, 1d (voir structure ci-dessous). Les absorptions sont données au tableau 14.

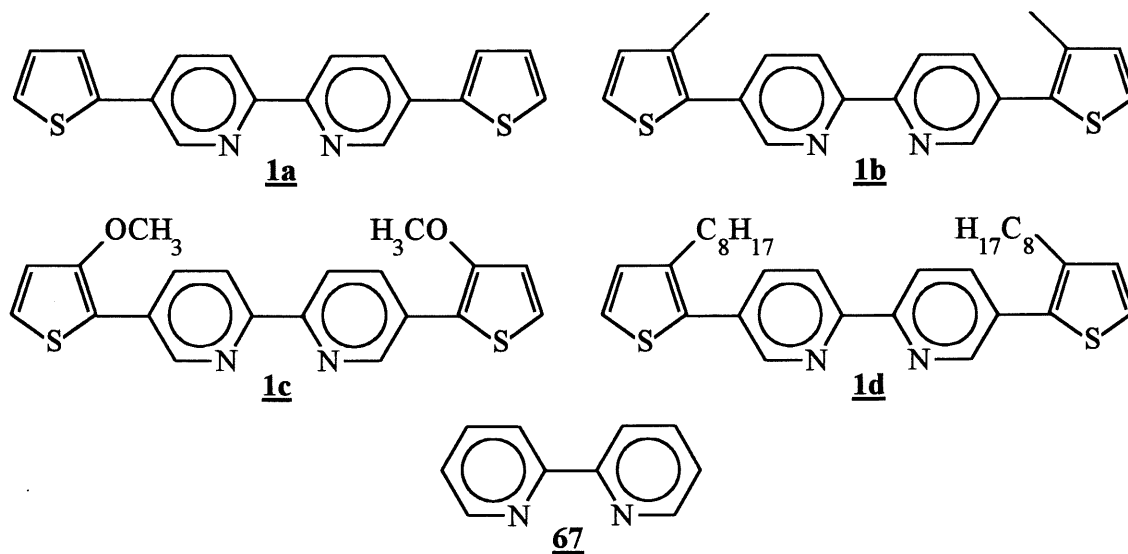


Tableau 14. Absorptions UV-VIS de la bipyridine (**67**) et des monomères **1a-1d**.¹

Monomères	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} ($\text{L}^* \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
67	281	15730
	236	12663
1a	347	49255
	260	7979
1b	336	30898
	245	11427
1c	358	18143
	282	6427
1d	332	n.d. ²
	248	

¹ Concentration : 1 mg dans 100 mL de CH_3CN .

² Non-déterminé.

En comparant le λ_{\max} de la 2,2'-bipyridine (**67**) avec le λ_{\max} du monomère **1a**, nous pouvons remarquer que le fait d'avoir substitué la bipyridine avec deux thiophènes de chaque côté induit un effet bathochrome de 66 nm de la bande ayant la plus grande longueur d'onde. Cet effet est caractéristique d'une augmentation du degré de conjugaison dans le monomère **1a** par rapport à la bipyridine. Il en est de même pour les monomères **1b**, **1c** et **1d** où les effets bathochromes sont respectivement de 55 nm, 77 nm et 51 nm. En revanche, lorsqu'on remplace l'hydrogène en position 3 des noyaux thiophènes du monomère **1a** avec des chaînes alkyles, on observe un léger effet hypsochrome de -11 nm pour le monomère **1b** et de -15 nm pour le monomère **1d**. Ces données indiquent que les électrons σ des chaînes alkyles (CH_3 , C_8H_{17}) ne se délocalisent pas dans le système de liaisons conjuguées des cycles. Par contre, lorsque l'hydrogène en position 3 des noyaux thiophènes du monomère **1a** est remplacé par un groupement méthoxy, nous observons un effet bathochrome de 11 nm (**1c**). Ceci signifie que les doublets libres d'électrons de l'oxygène sont délocalisés à travers tout le monomère, prouvant l'effet donneur du groupement méthoxy. En comparant les absorptivités molaires, on constate que le monomère **1a** ($\epsilon_{\max} = 49255 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a la plus forte absorptivité. Cette caractéristique est causée par la substitution des noyaux thiophéniques par des chaînes alkyles ou alkoxyes, abaissant le pouvoir absorbant de radiations UV des monomères **1b**, **1c** et **1d**. Le substituant en position 3 du noyau thiophène cause probablement une déviation de la planéité du système conjugué. Ceci a pour effet de diminuer la conjugaison, donc d'augmenter le ΔE des transitions électroniques (effet hypsochrome) et diminuer la surface du chromophore (diminution de ϵ). De plus, les valeurs des ϵ_{\max} sont toutes élevées signifiant que les transitions électroniques, quelle que soit leur nature, sont hautement permises.

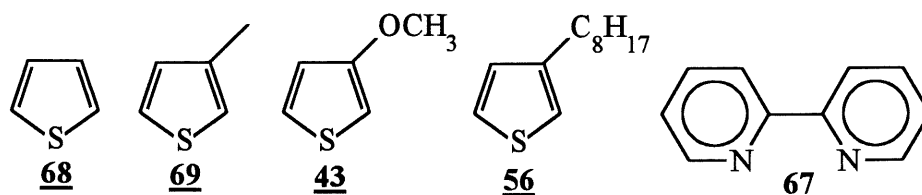
4.1.1 Conclusion

Les résultats tirés des études de complexation nous démontrent que l'unité bipyridine des monomères **1a-1d** peut complexer les cations métalliques. Les données des spectres UV-VIS confirment une conjugaison plus étendue dans les monomères **1a-1d** que dans la 2,2'-bipyridine

(67). De plus, les transitions électroniques des complexes **(63-66)** et des monomères **(1a-1d)** sont hautement permises (ϵ_{max} élevé).

4.2 Études électrochimiques

A présent, nous avons vu qu'il était possible de synthétiser les monomères **1a-1d** souhaités (**1**, schéma 1) et que le monomère **1a** complexe fortement les cations de métaux de transition (Co (II) et Pd (II)). Examinons, maintenant, comment se comporte électrochimiquement le thiophène (**68**), le 3-méthylthiophène (**69**), le 3-méthoxythiophène (**43**), le 3-octylthiophène (**56**) et la 2,2'-bipyridine (**67**) (voir ci-dessous). Puis, nous examinerons l'électropolymérisation de ces composés.



Les exemples d'électropolymérisation du thiophène et des 3-alkylthiophènes ne manquent pas et leurs comportements électrochimiques sont bien documentés (28a-f). A faible concentration de thiophène, dans l'acétonitrile sec contenant du TBAPF₆, l'électropolymérisation du thiophène par voie galvanostatique ($I=1 \text{ mA/cm}^2$) sur électrode de platine ne se produit pas. Nous avons fait un balayage de potentiel, à cette concentration, pour trouver son potentiel d'oxydation. Dans ces conditions, on oxyde le thiophène (**68**) à un potentiel de 1,91V et la vague voltampérométrique est irréversible (figure 7). Les voltampérogrammes caractérisant le 3-méthylthiophène (3-MTh) (**69**), le 3-octylthiophène (3-OTTh) (**56**) et le 3-méthoxythiophène (3-MOTTh) (**43**) ont pratiquement la même allure que celui présenté à la figure 7 à la différence près que le pic d'oxydation varie légèrement d'un composé à l'autre. Le processus électrochimique d'oxydation associé à ce pic est la formation irréversible du radical-cation caractéristique du système $\text{Ar} \longrightarrow \text{Ar}^{\cdot+} + e^-$. Au balayage retour du potentiel, nous n'observons pas de pic associé à la réduction du radical-cation ou à la réduction du poly(thiophène) (PT) comme on aurait pu s'attendre. Cependant, on peut supposer aussi que le

transfert électronique est réversible mais que le radical-cation doit être réactif dans le milieu. Selon l'allure du voltampérogramme, il est probable qu'il y ait soit une passivation de l'électrode soit une réaction très rapide et/ou diffusion très rapide du radical-cation en solution. Des études sur une électrode tournante et des études sur la vitesse de balayage auraient pu apporter des précisions sur l'interprétation du voltampérogramme. Krische et Zagorska (29e) ont mentionné qu'à faible concentration de thiophène, l'électropolymérisation ne se produit pas. Cependant, si le monomère est plus conjugué (e.g. bithiophène), la concentration critique nécessaire pour que l'électropolymérisation puisse se produire est diminuée (29e).

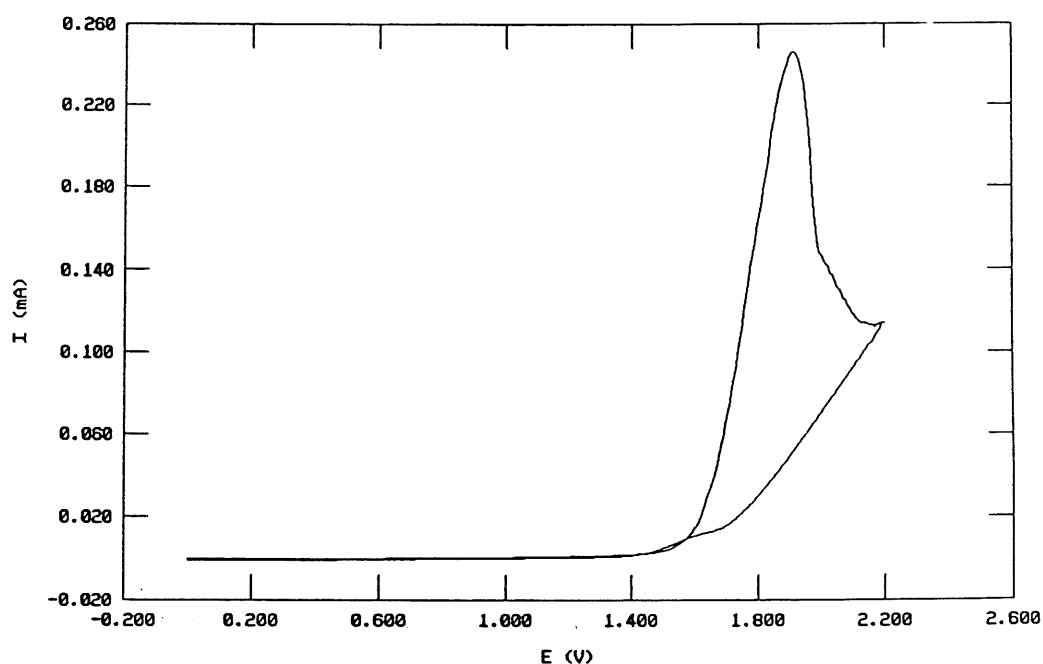


Figure 7. Voltampérogramme du thiophène (15 mM) sur Pt dans le $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$ (0,17 M) ; $v=100$ mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag^+ (0,01 M) ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; $T=25^\circ\text{C}$.

Nous avons vu au premier chapitre que la 2,2'-bipyridine (**67**) possède un caractère électroaccepteur. En électrochimie, ceci se traduit par une facilité à être réduit. En terme d'orbitales moléculaires, la LUMO de la 2,2'-bipyridine est suffisamment basse pour y permettre l'introduction d'un électron. Nous avons représenté à la figure 8 le voltampérogramme de la 2,2'-bipyridine dans le milieu CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) montrant le pic de réduction en radical-anion ($\text{Ar} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ar}^-$).

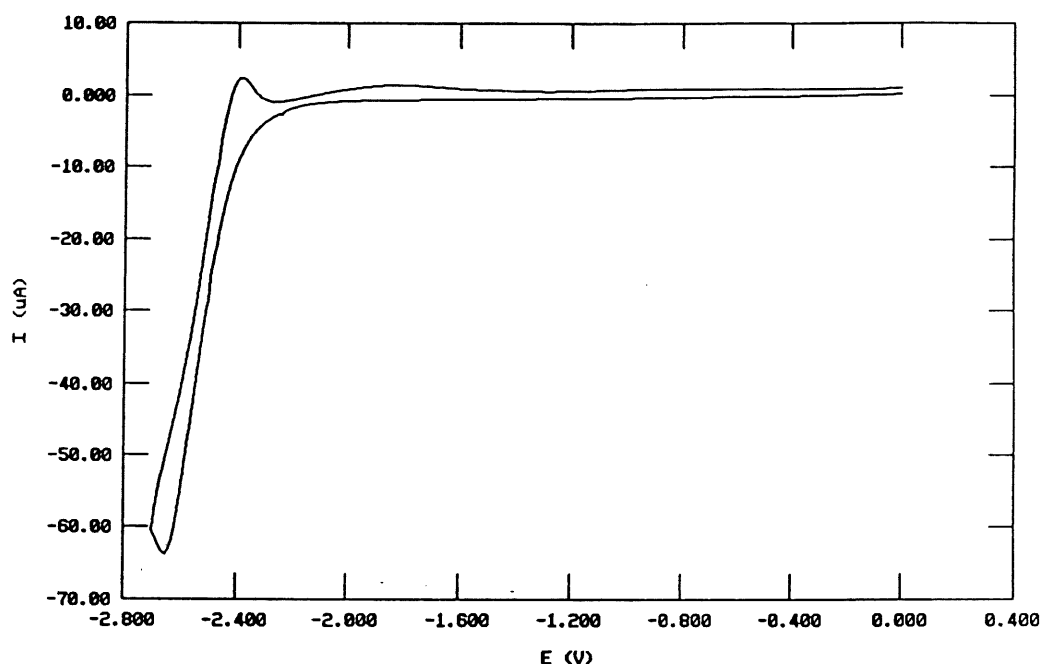


Figure 8. Voltampérogramme de la 2,2'-bipyridine (0,01 M) sur Pt dans le CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) ; $v=100$ mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C.

Au balayage retour, nous observons un léger pic d'oxydation du radical-anion formé au balayage aller ($\text{Ar}^- \rightarrow \text{Ar} + \text{e}^-$) ($I_c=-63,7$ μA et $I_a=2,4$ μA). Le radical-anion doit réagir rapidement avec les composantes du milieu. Les potentiels de pics mesurés à partir des voltampérogrammes (voir figure 7 et 8) pour les monomères **65**, **66**, **43**, **56**, **67** sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15. Potentiels de pic des monomères 68, 69, 43, 56 et 67 déterminés par voltampérométrie cyclique¹.

Monomère	Potentiel anodique (V)	Potentiel cathodique (V)
<u>68</u>	1,91	-----
<u>69</u>	1,56	-----
<u>43</u>	1,48	-----
<u>56</u>	1,43	-----
<u>67</u>	-2,39	-2,66

¹ Conditions : CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) ; concentration en substrat : 0,2 M ; électrode de travail : Pt ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; vitesse de balayage : 100 mV/s ; T=25 °C.

Nous remarquons qu'il n'y a pas de valeurs de potentiel cathodique pour les composés 68, 69, 43 et 56 à cause du caractère irréversible de leurs voltampérogrammes. Parmi tous les composés thiophéniques regroupés dans le tableau 15, le thiophène (68) est le plus difficile à oxyder. En effet, le potentiel d'oxydation du thiophène est de 1,91 V comparativement à 1,56 V pour le 3-MTh (69), 1,48 V pour le 3-MOTh (43) et 1,43 V pour le 3-OTh (56). L'introduction d'une chaîne alkyle sur le noyau thiophénique permet d'abaisser le potentiel d'oxydation de ces composés (69, 56). Comme nous l'avons déjà mentionné, le 3-méthoxythiophène (43) présente un caractère électrodonneur dû aux doublets d'électrons libres du groupement méthoxy (29b). En principe, nous devons nous attendre à ce que le potentiel d'oxydation du 3-MOTh (43) soit plus faible que celui du thiophène (68), du 3-méthylthiophène (69) et du 3-octylthiophène (56) qui n'ont pas de doublet d'électrons libres en γ de l'atome de soufre du noyau thiophène. Nos résultats montrent que le 3-OTh (56) possède un potentiel d'oxydation inférieur à celui du 3-MOTh (43). Ce qui nous permet de conclure qu'à partir d'une certaine longueur de la chaîne alkyle, l'effet électrodonneur de celle-ci devient plus important que l'effet donneur d'électrons d'un groupement méthoxy. La comparaison des potentiels d'oxydation de l'anisole (E_{ox}=1,76 V vs ESC), du toluène (E_{ox}=2,28 V vs ESC) et

du propylbenzène ($E_{ox}=2,27$ V vs ESC) (30) montre que, lorsque le substituant donneur est attaché à un noyau phényle, l'effet donneur d'un groupement méthoxy sur le potentiel d'oxydation est beaucoup plus important que si le substituant est fixé à la position 3 du noyau thiophène. Le contre-effet de l'effet inducteur du groupement méthoxy se ferait plus sentir dans le cas du 3-MOTh.

Lorsque la concentration du thiophène (68) est augmentée à 0,1 M ou 0,2 M, la polymérisation se produit et le film formé adhère suffisamment à la surface de l'électrode de platine pour permettre un lavage et son transfert dans une autre cellule. Il en est de même pour le 3-MTh (69) et le 3-OTh (56) à une concentration de 0,2 M. Par contre, à cette concentration, l'électropolymérisation du 3-MOTh (43) ne se produit pas que ce soit en mode galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. Il convient de remarquer que notre résultat est étonnant puisque Tanaka *et al.* (29b) ont démontré qu'il est possible d'électropolymériser le 3-méthoxythiophène (43) par voie galvanostatique ($I=2$ mA/cm²) dans l'acétonitrile contenant 0,05 M de TBAPF₆ sur une électrode de platine. Nous avons changé l'électrode de travail de Pt pour une électrode d'oxyde d'étain (TO) et la polymérisation en mode potentiostatique ($E=1,5$ V) s'est effectuée. Par contre, le poly(3-MOTh) formé est très soluble et il se dissout lorsqu'on lave le film avec de l'acétonitrile. En conséquence, l'étude du comportement électrochimique du 3-méthoxythiophène a été limitée à la formation de son radical-cation.

Lorsque nous faisons un balayage de potentiel entre -0,1 et 2,0 V, on remarque deux pics voltampérométriques (I et II) du polythiophène (PT) (figure 9). Les pics I_a et I_c sont dus respectivement à l'oxydation (dopage-p, I_a) et à la régénération (réduction du polymère dopé, I_c) du PT tandis que le pic II correspond à la suroxydation du PT (29e). Lorsqu'on atteint ce potentiel (1,64 V), le PT n'est plus électroactif et ce phénomène se traduit par la perte du signal électrochimique lors des cycles subséquents. Si on arrête le balayage à un potentiel de 1,15 V, le comportement électrochimique du PT est réversible et stable sur un grand nombre de cycles voltampérométriques. Ce comportement est similaire à ceux que nous avons observé pour le poly(3-MTh) et le poly(3-OTh) dans les mêmes conditions.

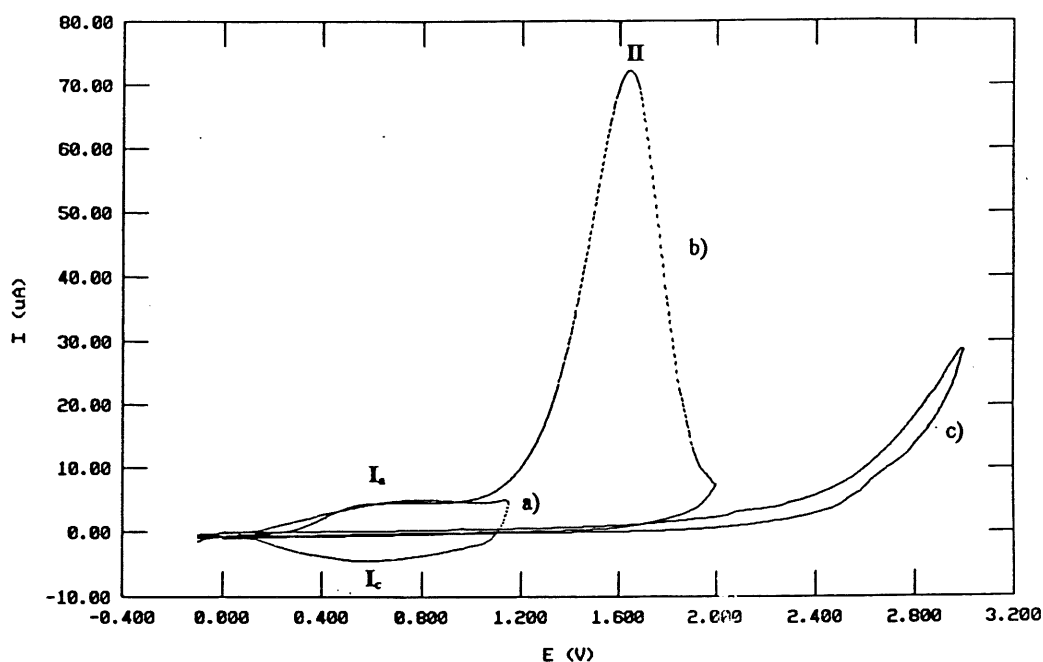


Figure 9. Voltampérogramme a) du PT non-dopé sur Pt dans le $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$ (0,01 M) ; $v=20$ mV/s ; b) du PT en suroxydation à $v=20$ mV/s et c) fenêtre électrochimique du solvant en oxydation. $T=25^\circ\text{C}$; $Q=3,53$ mC.

Voyons maintenant les potentiels de pics des polymères obtenus à partir des composés 68, 69 et 56 (tableau 16). Les monomères 43 et 67 n'ont pas polymérisé électrochimiquement et c'est pourquoi ils ne sont pas décrits dans le tableau 16. Au schéma 27, nous avons représenté la polymérisation par électrooxydation des composés 68, 69 et 56.

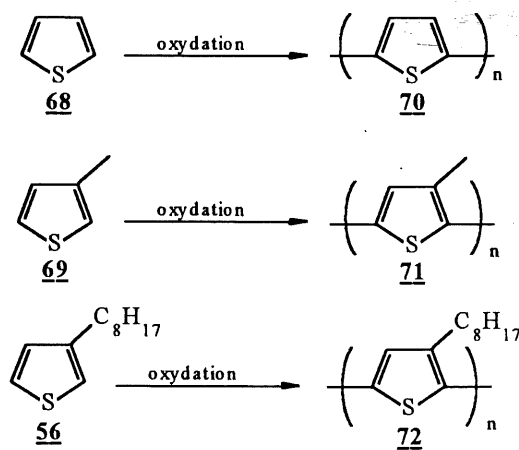


Schéma 27

La quantité de polymère électrodéposé est très faible et ne permet pas d'analyse RMN, IR ou UV. Nous avons alors caractérisé les films de polymère par voltampérométrie cyclique.

Tableau 16. Potentiels de pic¹ d'oxydation et de réduction des polymères 70-72 déterminés par voltampérométrie cyclique².

Polymère	Courant appliqué (mA/cm ²)	Charge (mC)	Potentiel anodique (V)	Potentiel cathodique (V)
<u>70</u>	1	4	0,26 à 1,1	0,07 à 1,1
<u>71</u>	1	4	0,1 à 1,0	0,1 à 1,0
<u>72</u>	1,45 ³	4,2	0,32 à 1,1	0,12 à 1,1

¹ Les voltampérogrammes des polymères ne présentent pas de sommets mais plutôt des plateaux, nous avons déterminé le potentiel de pic est à partir du début de la courbe et la fin de la courbe d'oxydation et de réduction du polymère (voir figure 9a).

² Conditions : CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) ; électrode de travail : Pt ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; vitesse de balayage : 100 mV/s ; T=25 °C.

³ Potentiel appliqué en volt.

Les films de polymères électrodéposés ont été rincés avec de l'acétonitrile propre puis transférés dans une cellule contenant CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) pour les études de voltampérométrie cyclique. Les résultats présentés dans le tableau 16 démontrent la formation des polymères 70-72. En effet, un polymère possède un potentiel d'oxydation moins élevé que son monomère correspondant puisqu'il est plus conjugué, ce qui cause une augmentation de l'énergie de sa HOMO facilitant l'arrachement d'un électron. C'est pourquoi, par exemple, le potentiel d'oxydation du thiophène (68) est de 1,91 V (Ag/Ag⁺ 0,01 M) et celui du polythiophène (70) se situe entre 0,26 et 1,1 V (Ag/Ag⁺ 0,01 M). Le même phénomène s'applique pour le poly(3-MTh) (71) et le poly(3-OTh) (72).

4.2.1 Conclusion

Lorsque la concentration en substrat est faible, l'électropolymérisation par oxydation ne se produit pas et on assiste à la formation irréversible du radical-cation. En revanche, à des concentrations élevées en substrat, l'électropolymérisation a lieu et le film formé adhère fortement sur la surface de l'électrode. L'introduction d'une chaîne alkyle sur le noyau thiophène (CH_3 , C_8H_{17}) abaisse le potentiel d'oxydation des monomères lorsque comparés au thiophène (**68**). Le groupement méthoxy permet de diminuer le potentiel d'oxydation du 3-méthoxythiophène (**43**) mais sa valeur est légèrement supérieure à celui du 3-octylthiophène (**56**). Les essais d'électropolymérisation par oxydation sont avérés concluants pour le thiophène (**68**), le 3-méthylthiophène (**69**) et le 3-octylthiophène (**56**) sur platine. Nous n'avons pas réussi à électropolymériser le 3-méthoxythiophène (**43**) alors que Tanaka *et al.* (29b) ont rapporté que cette électropolymérisation est possible. Toutefois sur une surface d'oxyde d'étain (TO), la polymérisation de **43** est efficace et le polymère formé est très soluble dans l'acétonitrile. Les noyaux thiophéniques que nous avons étudiés sont relativement faciles à oxyder prouvant leur caractère électrodonneur. Finalement, le caractère électroattracteur de la 2,2'-bipyridine a pu être observé par la formation de son radical-anion.

4.3 Électropolymérisation des monomères 1a-1d

Afin de compléter notre étude, nous avons essayé d'électropolymériser par oxydation les monomères 1a-1d (voir schéma 1). Le solvant utilisé pour tous les essais d'électropolymérisation est le nitrobenzène, lequel solubilise les quatre monomères synthétisés 1a-1d et nous permet ainsi une comparaison systématique des réponses électrochimiques obtenues.

Tout d'abord, par la voltampérométrie cyclique, nous avons déterminé les potentiels de pics d'oxydation des monomères (1a-1d). Les comportements électrochimiques des monomères 1a-1d sont tous similaires et nous représentons, à la figure 10, un voltampérogramme type de leur réponse électrochimique. Seule l'allure du voltampérogramme du monomère 1d diffère de celui qui est présenté à la figure 10. En effet, le courant associé au premier pic est beaucoup plus élevé que celui associé à l'épaulement et au deuxième pic.

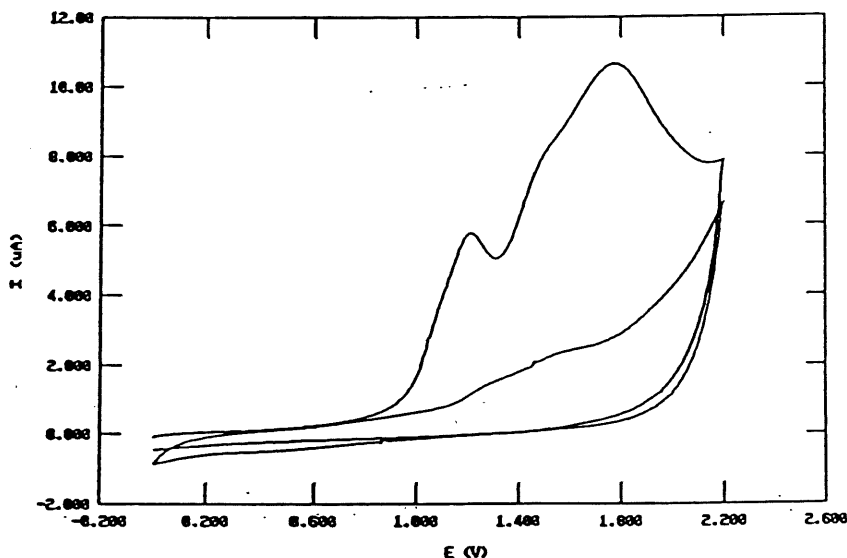


Figure 10. Voltampérogramme du monomère 1a (0,01 M) sur Pt dans le Nitrobenzène/TBAPF₆ (0,1 M) ; $v=100$ mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C.

Le processus électrochimique associé au premier pic d'oxydation est probablement l'arrachement d'un électron pour former le radical-cation correspondant. Quant à l'épaule et au deuxième pic, ils devraient correspondre à l'oxydation subséquente du radical-cation.

Nous avons regroupé dans le tableau 17 les potentiels du premier et du deuxième pic d'oxydation des monomères **1a-1d** tirés de leur voltampérogramme (voir figure 10) ainsi que les potentiels d'oxydation des dérivés du thiophène (**68**, **69**, **43** et **56**) (voir tableau 15).

Tableau 17. Potentiels de pic d'oxydation des monomères 1a-1d, 68, 69, 43 et 56 déterminés par voltampérométrie cyclique ¹

Monomères	Potentiel du premier pic (V)	Potentiel du deuxième pic (V)
<u>1a</u>	1,21	1,72
<u>1b</u>	1,28	1,63
<u>1c</u>	1,18	1,64
<u>1d</u>	1,45	1,62
<u>68</u>²	1,91	-----
<u>69</u>²	1,56	-----
<u>43</u>²	1,48	-----
<u>56</u>²	1,43	-----

¹ Conditions : Nitrobenzène/TBAPF₆ (0,1 M) ; concentration en substrat : 4 mM ; électrode de travail : Pt ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; vitesse de balayage : 100 mV/s ; T=25 °C.

² Condition : Voir conditions au tableau 15.

Lorsqu'on compare les potentiels de premier pic, on voit que la facilité de l'arrachement d'un électron pour la formation du radical-cation est pratiquement équivalente pour les monomères **1a-1c** ($E_f=1,21$ à $1,18$ V), tandis que le monomère **1d** est plus difficile à oxyder ($E_f=1,45$ V). La non planéité du système à cause de la présence du groupement C₈H₁₇ pourrait expliquer la

difficulté du monomère **1d** à être oxydé. Lorsqu'on compare les potentiels du deuxième pic d'oxydation, on voit que la formation de dications (ou autres espèces oxydées) est plus difficile pour le monomère **1a** ($E_{II}=1,72$ V) que pour les monomères **1b-1d** ($E_{II}=1,62$ à $1,64$ V). L'effet de conjugaison est plus important que l'effet électroaccepteur de la bipyridine (**67**) et donc le potentiel d'oxydation des monomères **1a-1d** est plus faible que les potentiels d'oxydation des dérivés du thiophène correspondant.

Nous avons essayé de polymériser les monomères par oxydation électrochimique en mode galvanostatique ($I=1$ mA/cm²) et nos résultats révèlent que seulement les monomères **1a** et **1b** polymérisent dans ces conditions. La figure 11 représente le voltampérogramme du polymère **2b** (voir schéma 1). Lorsqu'on fait un balayage de potentiel jusqu'à $1,8$ V, on observe seulement un pic d'oxydation du polymère et au-delà de ce potentiel, on atteint l'oxydation de la solution électrolytique ($\approx 2,8$ V). Le film de polymère **2b** n'est plus électroactif après le deuxième cycle de balayage de potentiel (voir figure 11). Le même phénomène est observé pour le polymère **2a**. Les potentiels de pic d'oxydation des polymères **2a** et **2b** sont inscrits dans le tableau 18.

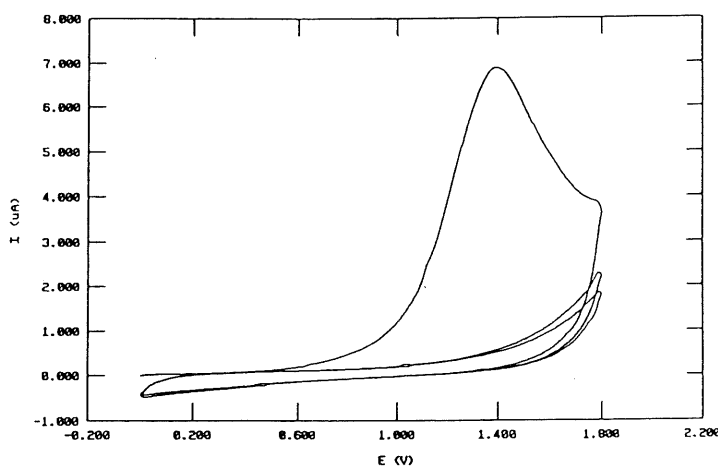


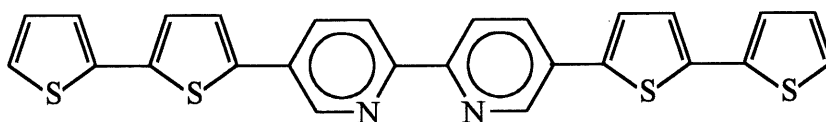
Figure 11. Voltampérogramme du polymère **2b** sur Pt dans le CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) ; $v=100$ mV/s ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; T=25 °C ; Q=100 μ C.

Tableau 18. Potentiels de pic d'oxydation des polymères 2a et 2b déterminés par voltampérométrie cyclique¹

Polymère	Courant appliqué (mA/cm ²)	Charge (mC)	Potentiel de pic (V)
<u>2a</u>	1	4	1,5
<u>2b</u>	1	4	1,4

¹ Conditions : CH₃CN/TBAPF₆ (0,1 M) ; électrode de travail : Pt ; électrode auxiliaire : carbone vitreux ; électrode de référence : Ag/Ag⁺ (0,01 M) ; vitesse de balayage : 100 mV/s ; T=25 °C.

Ces résultats montrent que l'effet donneur du groupement méthyle abaisse le potentiel d'oxydation du polymère 2b par rapport à celui du polymère 2a de 100 mV. L'explication que nous proposons pour l'inefficacité de l'électropolymérisation est que le caractère électroaccepteur de l'unité bipyridyle n'est pas compensé par le greffage d'un seul noyau thiophène de chaque côté de celle-ci (voir schéma 1). Nous pensons qu'il faut au minimum deux hétérocycles ayant un caractère électrodonneur de chaque côté de la bipyridine pour compenser son effet électroaccepteur. En effet, Zhu et Swager (31) ont rapporté récemment qu'il est possible d'électropolymériser par oxydation le monomère présenté ci-dessous et le polymère résultant est stable après plusieurs cycles de balayage de potentiel. L'électropolymérisation de ce monomère s'est avérée aussi efficace lorsqu'il est complexé avec du Ru⁺⁺.



Ils mentionnent également que le monomère ci-dessus est très peu soluble dans les solvants tels que le dichlorométhane ou le chloroforme et qu'il n'est pas soluble dans l'acétonitrile. Ainsi, les

travaux de Zhu et Swager (31) mettent en évidence l'importance de greffer des chaînes alkyles sur ce type de monomère pour pouvoir les électropolymériser sans difficulté en solution. C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, nous présentons quelques études préliminaires sur la synthèse de bishétérocycles possédant un caractère électrodonneur qui pourront ensuite être greffés sur l'unité bipyridine.

CHAPITRE 5

ÉTUDES PRÉLIMINAIRES

Nous avons considéré un autre type de monomère qui serait plus susceptible d'électropolymériser par oxydation que les monomères **1a-1d** (schéma 28).

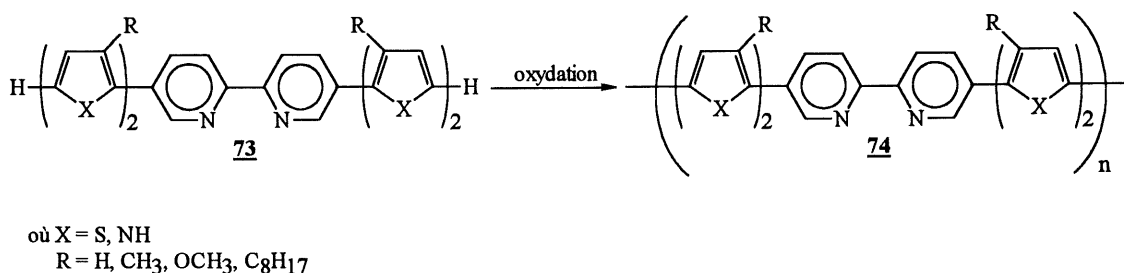


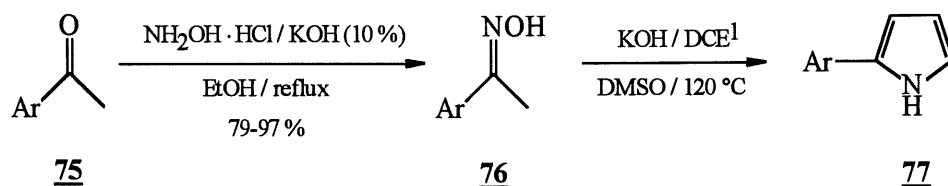
Schéma 28

5.1 Synthèse de bishétérocycles selon la procédure de Trofimov (32)

Les réactions de couplage que nous avons vues au chapitre 3 nécessitent la synthèse d'halogénures d'aryles qui sont convertis en magnésiens, acides boroniques, ou organoétains. Ces dérivés sont ensuite couplés à la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine. Notre objectif était donc de synthétiser des bis, tris ou même des tétrahétérocycles comportant un halogène. Nous nous sommes d'abord familiarisé avec la réaction de Trofimov pour la synthèse d'un monomère (**73**) où la bipyridine serait reliée à un bispyrrole ou un bithiophène (schéma 28). Pendant que les études préliminaires étaient en cours, Zhu et Swager (31) ont publié un article montrant que le monomère **73** (X=S, R=H) donnait effectivement le polymère correspondant **74** (X=S, R=H) par oxydation électrochimique. Leurs travaux montrent la validité de notre hypothèse initiale, à savoir qu'un 5,5'-bis-(bis-thiényl)-2,2'-bipyridine **73** (X=S) devrait polymériser plus facilement

qu'un 5,5'-bis-(thiényl)-2,2'-bipyridine (**1a-1d**) parce que plus riche en électrons. Malheureusement, nous avons aussi perdu la priorité de notre idée. Nous avons alors envisagé de synthétiser des monomères où la bipyridine serait reliée à deux trishétérocycles ou même à deux tétrahétérocycles (pyrrole, thiophène).

La réaction de Trofimov est décrite au schéma 29 et permet de synthétiser le 2-phénylpyrrole (**77a**) à partir de l'oxime de l'acétophénone (**76a**) et l'acétylène formé in situ par réaction du 1,2-dichloroéthane avec du KOH.



a : Ar = Ph
b : Ar = Thiophène

¹ DCE = 1,2-dichloroéthane

Schéma 29

Le mécanisme est illustré au schéma 30. Nous avons ensuite appliqué la réaction de Trofimov à la synthèse du 2-(2-thiényl)pyrrole (**77b**) à partir de l'oxime du 2-acétylthiophène (**76b**) (schéma 29).

Les oximes **76a** et **76b** ont été préparées à partir des cétones **75a** et **75b** avec des rendements respectifs de 89 % et 97 %. Le meilleur rendement obtenu avec le 2-acétylthiophène (**75b**) reflète probablement la plus grande réactivité (caractère électrophile plus grand) de **75b** dû au fait qu'un noyau thiophène est plus électroattracteur qu'un noyau phényle.

Le tableau 19 regroupe les rendements de préparation du 2-phénylpyrrole (**77a**) et du 2-(2-thiényl)pyrrole (**77b**) selon la méthode de Trofimov (32) de même que ceux des sous-produits formés. La réaction de Trofimov est généralement effectuée dans le DMSO à 120 °C (essais 1 à 3). Nous avons utilisé le DMF à 120 °C pour la synthèse de **77b** (essai 4).

Tableau 19. Synthèse de **77a et **77b** selon la méthode de Trofimov.¹**

Essai	Oxime	Bishétérocycle	Rendement (%)	Sous-produit (%)-
1	76a	77a	9 ²	90 (27) ²
2	76a	77a	68 ²	90 (27) ²
3	76a	77a	60 ³	90 (27) ²
4 ⁴	76b	77b	79 ²	89 et 90 (16) ²

¹ Dans le DMSO à 120 °C.

² Rendement déterminé par CPG.

³ Rendement en produit isolé.

⁴ Dans le DMF à 120 °C.

Il n'est pas facile de déterminer les rendements en produit isolé puisque le DMSO et le DMF sont difficilement éliminés lors de l'évaporation des solvants dans l'étape finale du traitement. Nous l'avons fait pour l'essai 3 où le rendement est comparable à celui de l'essai 2 déterminé par CPG. Les sous-produits isolés proviennent de réactions secondaires d'alkylation de la fonction oxime où l'agent alkylant est le 1,2-dichloroéthane ou la O-(2-chloroéthyle)oxime **89** tel qu'illustré au schéma 31.

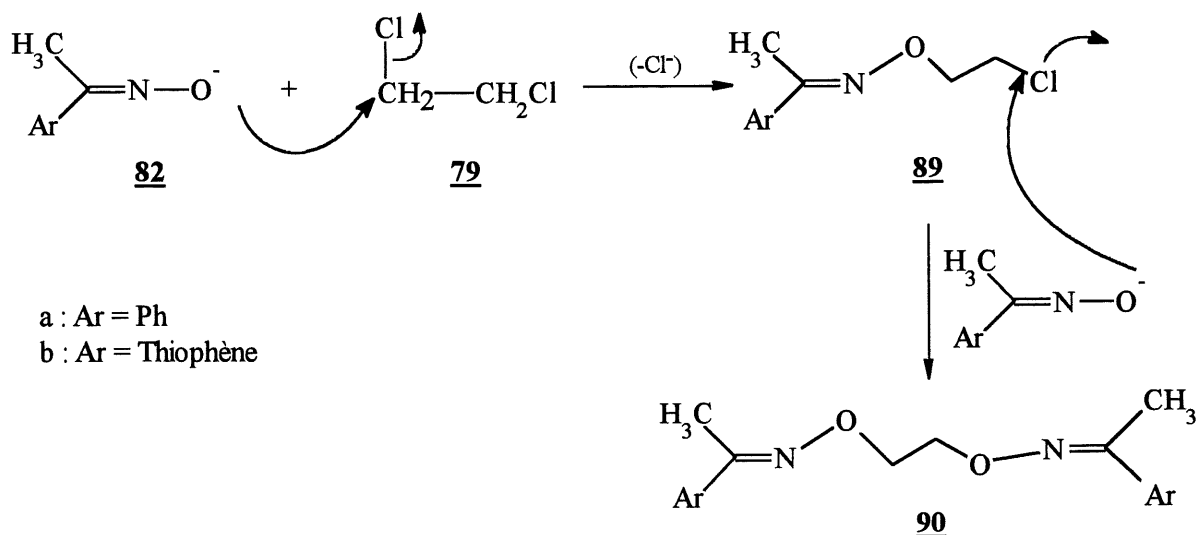


Schéma 31

Nous avons tenté de synthétiser le 2-phénylpyrrole (**77a**) dans un seul ballon à partir de l'acétophénone (**75a**) en utilisant des conditions de transfert de phase indiquées au schéma 32. Cependant, la réaction s'est arrêtée à la formation de l'oxime **76a** qui a été isolée avec un rendement de 79 %, rendement légèrement inférieur à celui obtenu ci-dessus (89 %) (schéma 32).

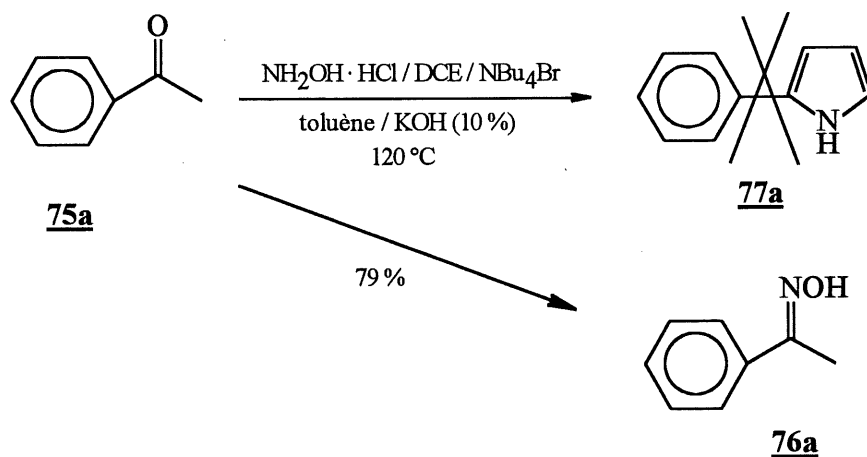


Schéma 32

Le 2-phénylpyrrole (**77a**) et le 2-(2-thiényl)pyrrole (**77b**) ne sont pratiquement pas solubles dans les solvants organiques usuels (CH_2Cl_2 , CH_3CN). Le bishétérocycle **77b** n'étant pas symétrique, il aurait été difficile d'y introduire des groupements alkyles de façon régiosélective pour augmenter la solubilité du produit et d'y greffer régiosélectivement un halogène à la position 2 de l'un des hétérocycles pour permettre les réactions de couplage subséquentes avec la dibromobipyridine (**16**). Nous avons donc essayé de synthétiser des polyhétérocycles.

Dans un premier temps, nous avons tenté d'appliquer la réaction de Trofimov à la dioxime **92**, donc de faire une réaction "bis-Trofimov", pour former le 1,4 bis-(pyrrol-2-yl)benzène (**93**) (schéma 33).

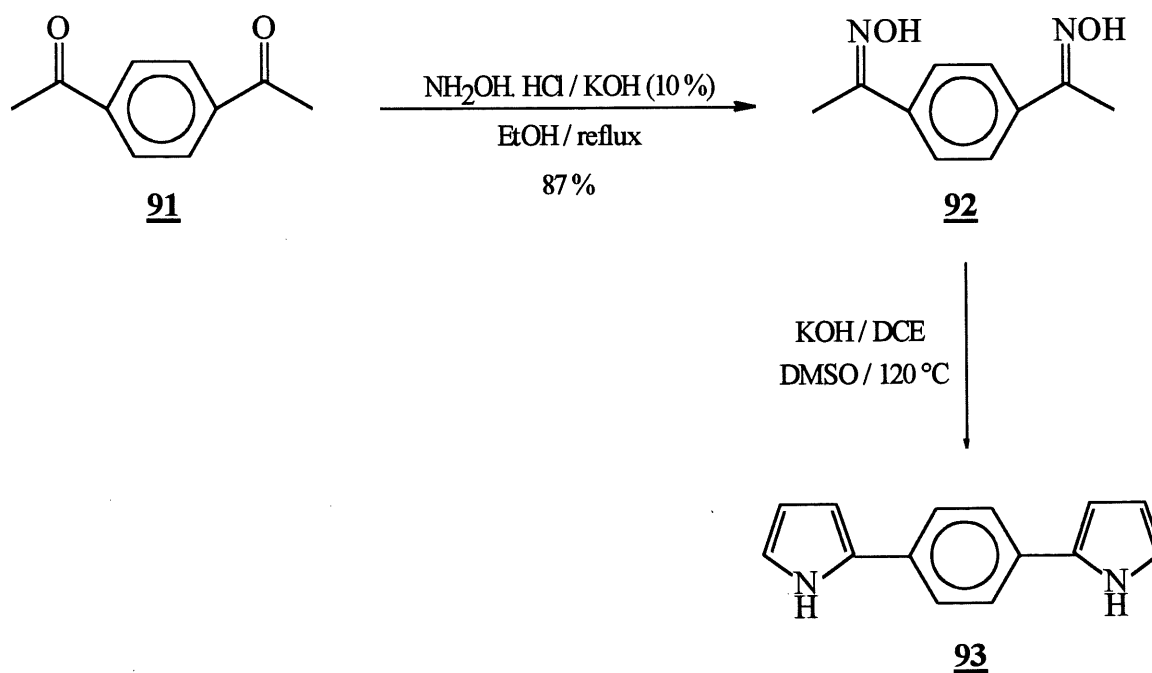


Schéma 33

Nous avons préparé la dioxime 92 à partir du 1,4-diacétylbenzène (91) avec un rendement de 87 % après purification. Puis par une réaction "bis-Trofimov", la dioxime 92 a donné le 1,4-bis-(pyrrolo-2-yl)benzène (93) attendu. Malheureusement, nous n'avons obtenu qu'une faible quantité de composé 93 (rendement de 19 %) mais tout de même suffisante pour permettre de confirmer sa structure par RMN ^1H . Ce résultat est important puisqu'il prouve la faisabilité d'une double cyclisation conduisant à un oligomère symétrique et oxydable.

En deuxième lieu, nous avons acétylé le bithiophène (94) dans le but de former le 5,5'-diacétyl-2,2'-bithiophène (95) (schéma 34). Ce dernier serait ensuite transformé en dioxime 97 puis cette dernière en 5,5'-di-(pyrrole-2-yl)-2,2'-bithiophène (98). Une monobromation de ce tétrahétérocycle suivie d'un couplage avec la dibromobipyridine 16 donnerait le monomère 100 (schéma 34).

Cependant, le diacétylbithiophène 95 a été obtenu avec un faible rendement de 18 %. Le produit majoritaire étant le 2-acétylthiophène (96) (32 %) (schéma 34) et nous n'avons pas poursuivi la synthèse de 98.

Par ailleurs, un monomère tel 100, sans chaînes alkyles sur les noyaux pyrroles et/ou thiophènes, n'est probablement pas très soluble dans les solvants organiques utilisés pour l'électropolymérisation

Nous nous sommes alors tournés vers des synthèses plus modestes de bi et terthiophènes.

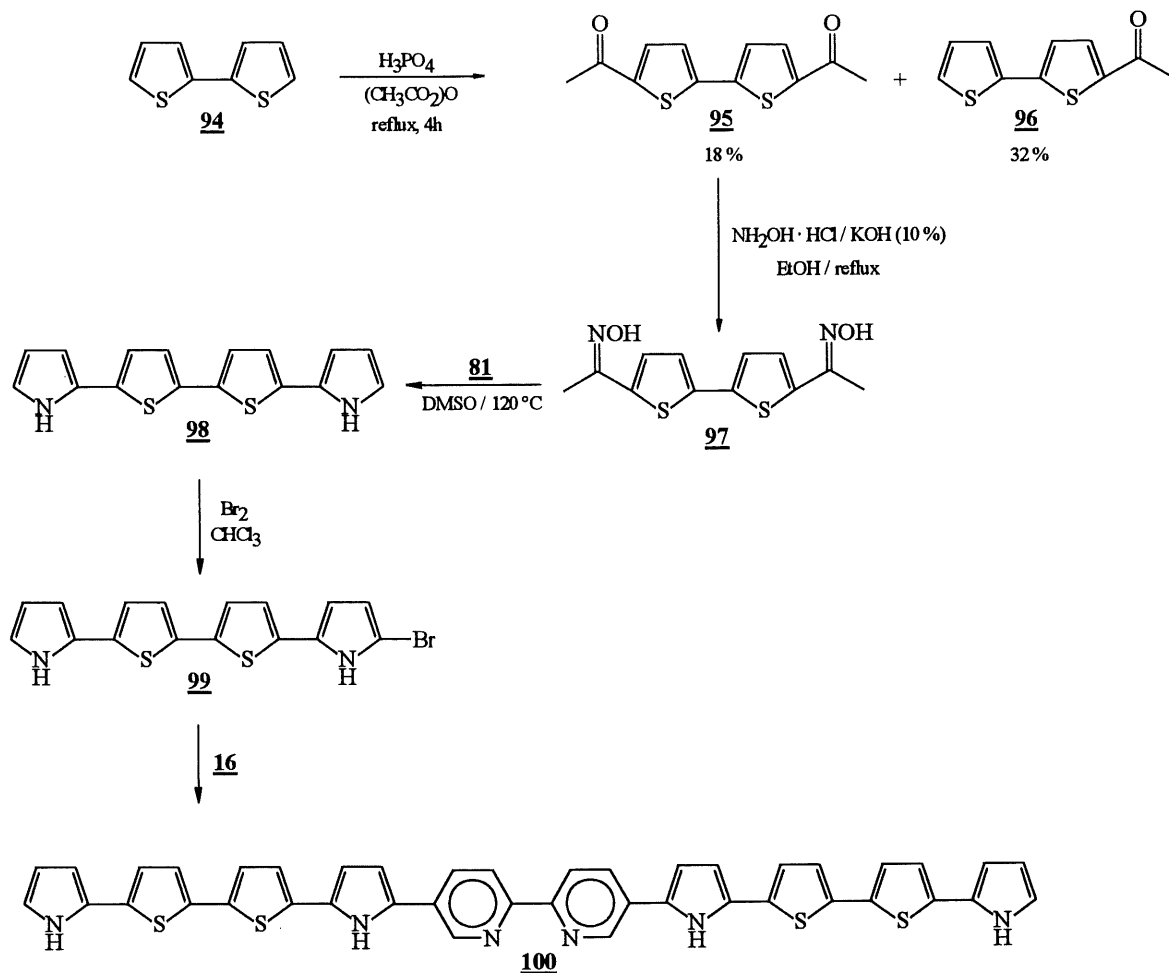


Schéma 34

5.2 Synthèse d'oligothiophènes selon la procédure de Kumada (16)

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la réaction de Kumada est basée sur le couplage de Grignard utilisant une quantité catalytique de complexe de Ni (le plus souvent du $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$) entre un arylmagnésien et un halogénure d'aryle. Nous avons choisi cette première voie de synthèse puisque les organomagnésiens dérivés du thiophène peuvent être facilement préparés à partir d'une vaste gamme de produits commerciaux. Ceci permettrait d'envisager la préparation

d'un grand nombre de composés pour des réactions de couplage avec la 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (**16**).

Le schéma 35 montre la synthèse du terthiophène **102** à partir du 2-bromo-3-méthylthiophène (**29**) et du 2,5-dibromothiophène (**101**). Le terthiophène **102** a été isolé avec un rendement de 13 %, après séparation chromatographique. Nous avons pu isoler et identifier trois sous-produits de cette réaction qui sont le tétramère **103**, le dimère **31** et le produit de monocouplage **104**.

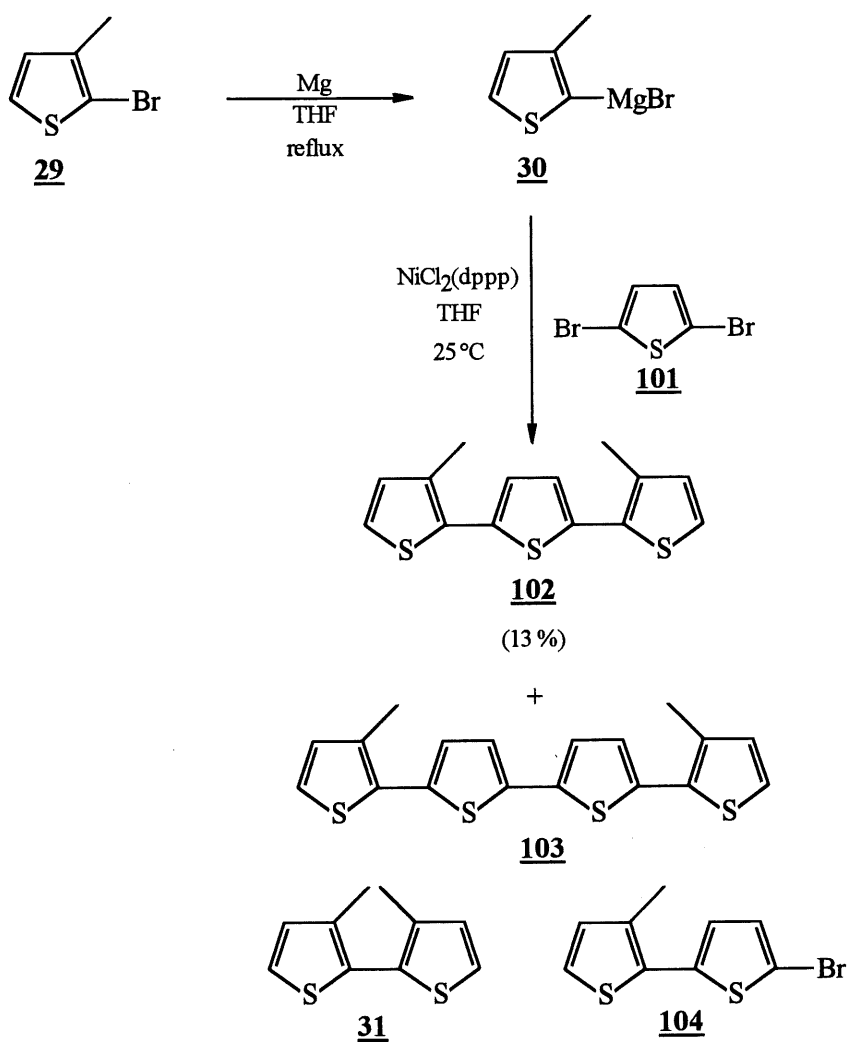


Schéma 35

Le tableau 20 regroupe les résultats obtenus pour cette réaction.

Tableau 20. Synthèse du trimère 102 selon la procédure de Kumada.¹

Produit	Rendement (%)
<u>102</u>	13 ²
<u>103</u>	9 ²
<u>31</u>	21 ³
<u>104</u>	62 ³

¹ Voir schéma 35.

² Rendement en produit isolé.

³ Rendement estimé par CPG.

Nous voyons que la réaction n'est pas très sélective. Ainsi, nous avons obtenu 9 % du tétrahétérocycle 103 et 13 % du trihétérocycle 102. La formation de 102 fait intervenir un bicouplage de Grignard plus difficile à réaliser qu'un monocouplage, d'où le rendement en trihétérocycle 102 relativement faible et la formation du tétrahétérocycle 103 résulte probablement d'une réaction de type Würtz impliquant l'intermédiaire bishétérocycle monobromé 104 (formation d'un magnésien par échange de 30 et 104). Ce dernier semble être le produit majoritaire (~62 %) selon une analyse qualitative du produit brut de réaction, analyse qui montre la présence également du bishétérocycle 31 (~21 %). Les trihétérocycle 102 et tétrahétérocycle 103 sont solubles dans les solvants organiques usuels. Ceci démontre bien que l'introduction de chaînes alkyles sur les noyaux thiophènes augmente la solubilité de telles molécules. Par extension, les produits de couplage 102 et 103 avec la dibromobipyridine 16 pourraient être assez solubles pour être électropolymérisés dans les solvants usuels.

Nous avons tenté la monobromation du trihétérocycle 102 avec un équivalent de brome (schéma 36) mais nous avons obtenu surtout le produit dibromé 106 avec un rendement en produit isolé de 66 %. L'analyse du produit brut indique la présence d'une faible quantité du

produit monobromé désiré **105**. Nous aurions sans doute les mêmes difficultés à préparer un dérivé monobromé du tétrahétérocycle **103** et du bishétérocycle **31**.

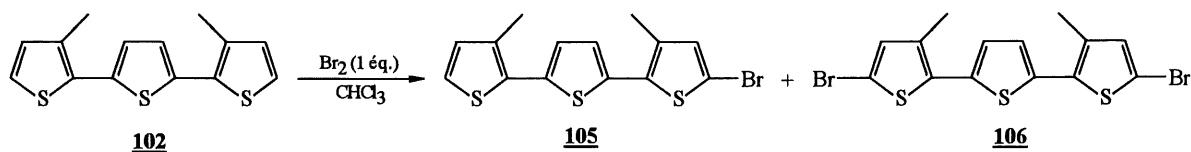


Schéma 36

La formation du bishétérocycle monobromé **104** est très intéressante puisque ce dernier peut être couplé à la dibromobipyridine **16**. Nous avons donc tenté d'obtenir le produit **104** en grande quantité. Nous avons refait l'expérience décrite au schéma 36, mais cette fois, en utilisant un seul équivalent de magnésien **30**. Malheureusement, la proportion de **104** formé n'était pas supérieure, l'analyse qualitative en CPG donnait les proportions relatives suivantes : 5 % de **104**, 23 % de **102** et 12 % de **31**. Le tétrahétérocycle **103** n'a pas été détecté dans ces conditions. En utilisant le 2-bromo-5-chlorothiophène (**107**) et un équivalent du magnésien **30**, les proportions suivantes de produits ont été obtenues selon l'analyse qualitative en CPG (schéma 37) : 20 % de bishétérocycle **108**, 15 % de bishétérocycle **31** et 54 % de trihétérocycle **102**. Le résultat est surprenant étant donné que la liaison carbone-chlore est moins réactive qu'une liaison carbone-brome. Nous pensons que la réaction s'arrêterait au bishétérocycle monochloré désiré **108**, mais il s'est formé surtout du trihétérocycle **102**.

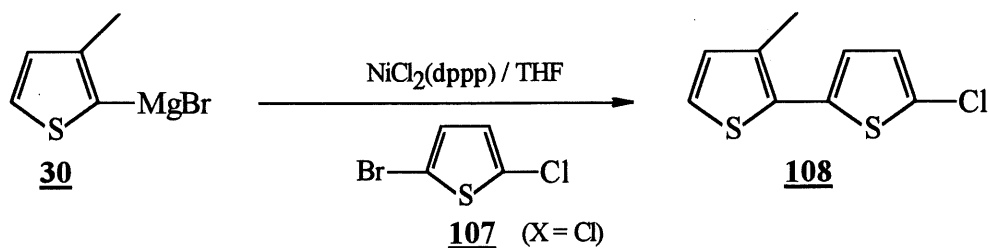


Schéma 37

5.3 Synthèse d'oligothiophènes selon la procédure de Suzuki (17)

Comme nous l'avons déjà démontré, la préparation d'un acide boronique substitué par une chaîne alkyle n'est pas régiosélective (voir paragraphe 3.4, chapitre 3). Alors, nous avons décidé de procéder de façon inverse c'est-à-dire qu'au lieu de synthétiser un acide boronique pour ensuite le coupler avec la dibromobipyridine **16**, nous pourrions coupler un acide boronique commercial avec un dihalogénure comportant un chaîne alkyle, ce qui nous permettrait d'obtenir un oligothiophène soluble ayant un halogène libre qui pourrait être immédiatement couplé avec la dibromobipyridine **16**. Pour ce faire, nous avons couplé le 2,5-dibromo-3-octylthiophène (**58**) (voir paragraphe 3.6, chapitre 3) avec un équivalent d'acide 2-thiophèneboronique (**28**) en présence d'une quantité catalytique de palladium (0). Cette réaction est décrite au schéma 38.

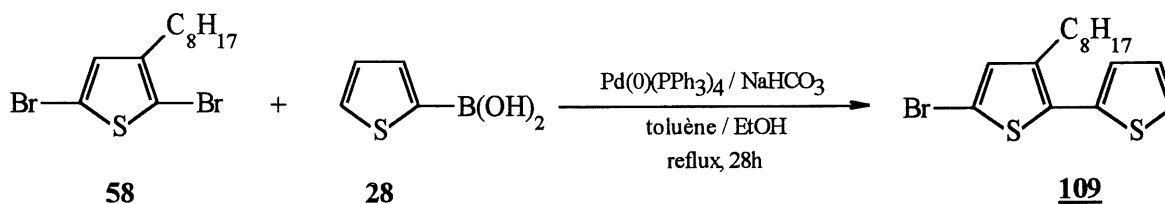


Schéma 38

Après 28 heures d'agitation au reflux, l'analyse qualitative par CPG-SM donne 28 % du composé attendu **109** et 72 % de sous-produits que nous n'avons pas identifiés. Nous avons remarqué qu'au début de la réaction, il n'y a que le produit **109** qui se forme (jusqu'à environ 5 heures). L'instabilité des acides boroniques pourrait expliquer un pourcentage aussi élevé de sous-produits formés. Martin et Yang (17) ont mentionné que les acides arylboroniques riches en électrons (e.g. thiophène) sont susceptibles d'être déboronés lors du couplage dépendamment du type de solvant utilisé pour la réaction. Ils signalent que l'utilisation du 1,2-diméthoxyéthane (DME) comme solvant peut supprimer la déboronation de **28**, par exemple.

De plus, il est préférable d'employer une base plus forte (ex. : Na_2CO_3) pour l'obtention de meilleurs rendements en produit de couplage puisque la vitesse de couplage est beaucoup plus rapide en milieu plus basique (17). Cependant, ces conditions n'ont pas été expérimentées par manque de temps.

5.4 Conclusion

La synthèse d'hétérocycles conjugués selon la procédure décrite par Trofimov se limite à des composés où les deux hétérocycles sont différents (e.g. pyrrole, thiophène) causant des problèmes de régiosélectivité pour le greffage de fonctions alkyles ou pour l'introduction d'un halogène permettant l'accès aux réactions de couplages.

Par contre, la procédure selon Kumada est plus prometteuse puisqu'elle peut être utilisée à partir d'une grande variété de produits commerciaux pouvant être transformés en magnésiens et être couplés avec la dibromobipyridine **16**. Le rendement du couplage n'est pas optimal car il y a une réaction parasite de Würtz lors de la formation du réactif de Grignard.

La préparation de bishétérocycles selon la procédure de Suzuki est prometteuse si l'on tient compte des recommandations proposées par Martin et Yang (17).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les méthodes de synthèse généralement utilisées pour coupler des halogénures d'aryles (Kumada, Suzuki et Stille) ont permis l'obtention des monomères **1a-1d** désirés. Le couplage selon la méthode de Kumada s'est avéré plus efficace lorsque les dérivés thiophéniques peuvent être halogénés. En effet, après séparation chromatographique, nous obtenons seulement un monomère. Toutefois, cette méthode donne généralement des rendements plus faibles dus à une réaction secondaire de type Würtz. Les méthodes de couplage selon Suzuki et Stille sont intéressantes lorsqu'il est possible d'obtenir seulement un isomère du réactif organoboronique ou organoétain respectivement. L'introduction d'une chaîne alkyle en position 3 sur les noyaux thiophéniques a permis d'augmenter la solubilité des monomères (**1a**, **1b** et **1d**). Cependant, lorsque le substituant en position 3 est un groupement méthoxy, la solubilité du monomère correspondant (**1c**) diminue légèrement par rapport à celles des monomères **1a** et **1b**.

Les études de complexation ont confirmé que l'unité bipyridine des monomères **1a-1d** peut complexer les cations métalliques nécessaires pour l'hydrogénation électrocatalytique de composés insaturés.

Les études d'électropolymérisation en mode galvanostatique ($I=1 \text{ mA/cm}^2$) du thiophène (**68**) ont permis de constater qu'à faible concentration en substrat, l'électropolymérisation par oxydation ne se produit pas. Toutefois, à des concentrations élevées en thiophène (**68**), l'électropolymérisation a lieu et le film formé adhère fortement sur la surface de l'électrode. L'introduction d'une chaîne alkyle ou alkoxy sur le noyau thiophène abaisse le potentiel d'oxydation des monomères **43**, **56** et **69** par rapport à celui du thiophène (**68**). La stabilité électrochimique des polymères formés à partir des dérivés du thiophène est mise en évidence par un grand nombre de cycles voltampérométriques sans qu'on observe une diminution notable du courant d'oxydation ou de réduction. Le caractère électrodonneur du thiophène (**68**) et des dérivés du thiophène (**43**, **56**, et **69**) a été observé par leur facilité à être oxydés. De plus, la

formation du radical-anion de la 2,2'-bipyridine (**67**) en réduction révèle son caractère électroaccepteur.

Les comportements électrochimiques des monomères **1a-1d** sont tous similaires sauf pour le monomère **1d** où le courant du premier pic est plus élevé que celui du deuxième pic. Le mécanisme électrochimique associé au premier pic est la formation du radical-cation et le mécanisme associé au deuxième pic est probablement la formation de dications. L'électropolymérisation en mode galvanostatique ($I=1 \text{ mA/cm}^2$) des monomères **1a** et **1b**, dans le nitrobenzène contenant 0,1 M de TBAPF₆, s'est avérée concluante alors que les monomères **1c** et **1d** n'ont pu être électropolymérisés. Toutefois, après deux cycles de balayage de potentiel dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de TBAPF₆, le film de polymère n'est plus électroactif. Nous pensons que le caractère électroaccepteur de l'unité bipyridine n'est pas compensé par le caractère électrodonneur des noyaux thiophéniques de chaque côté de celle-ci. Ainsi, l'électropolymérisation des monomères tels **1a-1d** et leur stabilité sous cyclage voltampérométrique en sont affectées.

Nous avons décidé qu'il serait intéressant d'orienter le projet sur la synthèse de monomères du type **73** où le caractère électroaccepteur de l'unité bipyridine serait compensée par au moins deux hétérocycles électrodonneurs chaque côté de celle-ci et d'évaluer la faisabilité de leur électropolymérisation en mode galvanostatique.

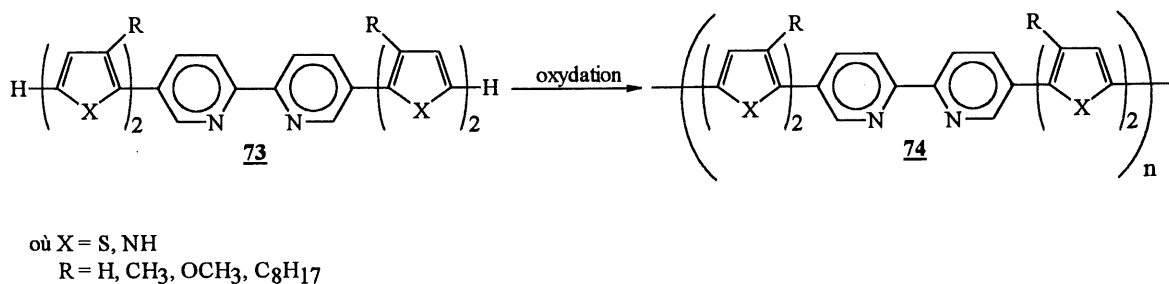


Schéma 39

Nos études préliminaires sur la synthèse de bishétérocycles ont démontré que cette voie est prometteuse bien qu'elle reste à être optimisée.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.-M. CHAPUZET, A. LASIA et J. LESSARD. "Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds" dans *Electrocatalysis, Frontiers of Electrochemistry Series*. J. Lipkowski et P.R. Ross, N.Y. (sous presse) et références citées.
2. a) A. DERONZIER et J.-C. MOUTET. *Acc. Chem. Res.* **22**, 251 (1989).
b) S. CHARDON-NOBLAT, I.M.F. de OLIVEIRA, J.-C. MOUTET. et S. TINGRY. *J. Molec. Catalysis A : Chemical*. **99**, 13 (1995).
3. M.G. KANATZIDIS. *C&En*. 36 (1990).
4. J.M. DORLOT, J.P. BAILON et J. MASOUNAVE. *Des Matériaux*. École polytechnique de Montréal, Montréal, 1986. pp. 248-252.
5. P.W. ATKINS. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman and Company, Oxford, UK., 1990. pp. 419-422.
6. J.L. BREDAS et G.B. STREET. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985).
7. a) C.K. CHIANG, Y.W. PARK, A.J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS et A.G. MACDIARMID. *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098 (1977).
b) C.K. CHIANG, M.A. DRUY, S.C. GAU, A.J. HEEGER, E.J. LOUIS, A.G. MACDIARMID, Y.W. PARK et H. SHIRAKAWA. *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1013 (1978).
c) P.J. NIGREY, A.G. MACDIARMID et A.J. HEEGER. *J. Chem. Soc. : Chem. Comm.* 594 (1979).
8. J. MARCH. *Advanced in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, N.Y., 1992. p. 45.
9. J. RONCALI, F. GARNIER, R. GARREAU et M. LEMAIRE. *Synth. Met.* **15**, 323 (1986).
10. J. RONCALI. *Chem. Rev.* **92**, 711 (1992).
11. J. OCHMANSKA et P.G. PICKUP. *Can. J. Chem.* **69**, 653 (1990).
12. T. YAMAMOTO, T. MARUYAMA, Z.H. ZHOU, T. ITO, T. FUKUDA, Y. YONEDA, F. BEGUM, T. IKEDA, S. SASAKI, H. TAKEZOE, A. FUKUDA et K. KUBOTA. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4832 (1994).

13. D. ROBIN, M. COMTOIS, A. MARTEL, R. LEMIEUX, A. K. CHEONG, G. BELOT et J. LESSARD. *Can. J. Chem.* **68**, 1218 (1990).
14. Y. HUANG. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke. (1991).
15. D.D. PERRIN et L.F. ARMAREGO. *Purification of laboratory chemicals*. Permagon Press. 1988. p. 239.
16. M. KUMADA, K. TAMAO et K. SUMITANI. *Org. Synth.* **58**, 127 (1978).
17. A.R. MARTIN et Y. YANG. *Acta Chem. Scan.* **47**, 221 (1993) et références citées.
18. J.K. STILLE. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 508 (1986).
19. F. BEAULIEU. Mémoire de maîtrise. Université de Sherbrooke. (1990).
20. C.P. WHITTLE. *J. Heterocyclic Chem.* **14**, 191 (1977).
21. S. OAE, T. KAWAI et N. FURUKAWA. *Phosphorus and Sulfur.* **34**, 123 (1987).
22. J. SANDOSHAM et K. UNDHEIM. *Acta Chem. Scan.* **43**, 684 (1989).
23. S.A. HITCHCOCK, D.R. MAYHUGH et G.S. GREGORY. *Tetrahedron Lett.* **36**, 9085 (1995).
24. A.-B. HÖRNFELDT et S. GRONOWITZ. *Arkiv För Kemi.* **21**, 239 (1963).
25. C. AMATORE, A. JUTAND, F. KHALIL, M. A. M'BARKI et L. MOITTIER. *Organometallics.* **12**, 3168 (1993).
26. E.C. TAYLOR et D.E. VOGEL. *J. Org. Chem.* **50**, 1002 (1985).
27. W.G. KOFRON et L.M. BACLAWSKI. **41**(10), 1879 (1976).
28. D.A. SKOOG. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Philadelphia, U.S.A., 1985. p. 186.
29. a) J. RONCALI, R. GARREAU, A. YASSAR, P. MARQUE, F. GARNIER et M. LEMAIRE. *J. Phys. Chem.* **91**, 6706 (1987).
b) S. TANAKA, M.-A. SATO et K. KAERIYAMA. *Polymer Comm.* **26**, 303 (1985).
c) T. OSAKA, S. KOMABA, K. FUJIHANA, N. OKAMOTO, T. MOMMA et N. KANETO. *J. Electrochem. Soc.* **144**(2), 742 (1997).
d) B. KRISCHE et M. ZAGORSKA. *Synth. Met.* **28**, C257 (1989).
e) B. KRISCHE et M. ZAGORSKA. *ibid.* **28**, C263 (1989).

- f) B. KRISCHE et M. ZAGORSKA. *Ibid.* **33**, 257 (1989).
30. L. MEITES et P. ZUMAN. Handbook series in Organic Electrochemistry. CRC Press inc. Cleaveland, USA, 1976. pp 292-386.
31. S. SHERRY ZHU et T. SWAGER. *Adv. Mater.* **8**, 497 (1996).
32. S.E. KOROSTOVA, A.I. MIKHALEVA, N. SOBENINA, S.G. SHEVCHENKO et R.I. POLOVNIKOVA. *Zhur. Org. Khimi.* **22**, 492 (1986).